

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 230, Heft 4

2. März 1937

Chemische Untersuchungen von Silikaten. IV.

Über das Verhalten des Pyrophyllits $\text{Al}_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ beim Erhitzen und die Existenz eines „wasserfreien Pyrophyllits“ $\text{Al}_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{O}$

Von ERICH THILO und HEINZ SCHÜNEMANN

Mit 4 Figuren im Text

In der vorigen Abhandlung¹⁾ dieser Reihe wurde gezeigt, daß sich der Pyrophyllit $\text{Al}_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ und der Talk $\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ trotz fast gleichen Kristallbaues schmelzenden Chloriden gegenüber verschieden verhalten, und es wurde versucht, eine Deutung dafür zu geben. Während der Talk nach HARALDSEN²⁾ beim Erhitzen in ein Metasilikat und SiO_2 zerfällt, sollte der Pyrophyllit beim Erhitzen mit schmelzenden Chloriden primär ein stabiles Entwässerungsprodukt $\text{Al}_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{O}$ geben, das in seiner Struktur dem Pyrophyllit noch weitgehend ähnlich ist. Dieser „wasserfreie Pyrophyllit“ wurde als Träger der Reaktionen mit den Metallchloriden bzw. -oxyden angenommen. Inzwischen wurde versucht, Beweise für die Existenz eines solchen „wasserfreien Pyrophyllits“ zu erhalten, worüber hier berichtet werden soll.

Verwendet wurde der schon früher³⁾ untersuchte Pyrophyllit aus Indian Gulch (von der Firma F. Krantz in Bonn). Das Mineral bestand aus feinen, in eine Gangart von Fe-Oxyden rosettenartig eingelagerten Blättchen, die nach Zerdrücken in einer Achatreibschale durch Kochen mit 17%iger Salzsäure leicht von der Gangart zu befreien sind und dann in vollkommen reinem Zustand vorliegen. Die Analyse ergab die theoretische Zusammensetzung. In Molen: $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{H}_2\text{O} = 4 : 1,00 : 0,99$. Das Wasser wurde als Glühverlust (5,00%) bestimmt.

A. Die Wasserabgabe des Pyrophyllits beim Erhitzen

Es ist schon lange bekannt, daß der Pyrophyllit beim Erhitzen das im Kristallgitter als OH-Gruppen⁴⁾ vorliegende Konstitutions-

¹⁾ E. THILO, Z. anorg. u. allg. Chem. 225 (1935), 49.

²⁾ H. HARALDSEN, N. Jahrb. Mineral. usw. Beil., Abt. A., 61 (1930), 139.

³⁾ E. THILO, Z. anorg. u. allg. Chem. 212 (1933), 369.

⁴⁾ L. PAULING, Proc. Nat. Acad. Sciences 16 (1930), 123; J. W. GRUNER, Z. Kristallogr. 88 (1934), 412.

wasser abgibt. Die in der Literatur zu findenden Daten über die Temperaturen, bei denen diese H_2O -Abgabe stattfindet, schwanken zwischen Werten von 300° als Beginn und bis 1000° als Ende der H_2O -Abgabe.

Für den wie oben beschrieben vorbehandelten Pyrophyllit wurde früher (l. c.) angegeben, daß die H_2O -Abgabe von 450° an merklich wird, bis 520° langsam vor sich geht und oberhalb 600° in einigen Minuten vollständig ist. Diese zu streng definierten Angaben lassen sich heute nicht mehr aufrecht erhalten, denn der Verlauf der H_2O -Abgabe des Pyrophyllits ist, wie im folgenden beschrieben wird, in starkem Maße von kleinen, nicht genau kontrollierbaren Einzelheiten, besonders der Korngröße des Minerals, abhängig. Die ersten Angaben, die unseres Wissens Näheres über die bei der Entwässerung des Pyrophyllits vor sich gehenden Umwandlungen bringen, stammen von T. NAKAI und Y. FUKAMI¹⁾.

Da sie relativ schwer zugänglich sind, seien sie hier in wörtlicher Übersetzung gebracht. „Es wurde durch Untersuchung der DEBYE-HULL-Ringe auf Röntgenaufnahmen beobachtet, daß der Pyrophyllit infolge der Wärmebehandlung bei 500 — 600° , bei der er das Kristallwasser abgibt, einer Strukturumwandlung unterliegt. Die so durch Dehydratation gebildete kristalline Substanz bleibt bis 1050° unverändert, zersetzt sich aber augenblicklich bei 1100° in amorphe Kieselsäure und Aluminiumoxyd. Beim Erhitzen auf 1200° verbinden sich ein Teil der ausgeschiedenen Kieselsäure und des Aluminiumoxydes unter Bildung von Mullit, ein kleiner Teil der Kieselsäure geht in Cristobalit über. Die Menge der kristallinen Substanzen steigt durch höheres Erhitzen an. Zwischen 1300 und 1500° wird besonders die Cristobalitbildung deutlich. Schließlich wandelt sich die nicht zur Mullitbildung verbrauchte amorphe Kieselsäure nahezu vollständig in Cristobalit um.“

Es war anzunehmen, daß der von uns vermutete „wasserfreie Pyrophyllit“, falls er überhaupt existiert, mit dem von NAKAI und FUKAMI angegebenen kristallinen Umwandlungsprodukt identisch ist, und wir haben daher die Bedingungen seiner Bildung, seine Beständigkeit und Eigenschaften näher studiert.

Zu diesem Zweck wurden zunächst Entwässerungskurven aufgenommen. Dabei wurde der zerdrückte und mit Salzsäure ausgekochte, mit H_2O gewaschene und bei 120° getrocknete Pyrophyllit bei bestimmten Temperaturen im elektrischen Tiegelofen erhitzt. Fig. 1 bringt die erhaltenen Daten.

Es zeigte sich, daß schon bei 420° der Pyrophyllit H_2O abgibt und daß mit zunehmender Temperatur die Entwässerung schneller

¹⁾ T. NAKAI u. Y. FUKAMI, Journ. Soc. chem. Ind., Japan. Bd. 36, Nov. 1933, Nr. 11 (Chem. Zbl. 34 I, 1858).

vor sich geht. Bei jeder Temperatur geht die Wasserabgabe zunächst relativ schnell vor sich, wird aber um so langsamer, je weiter sie

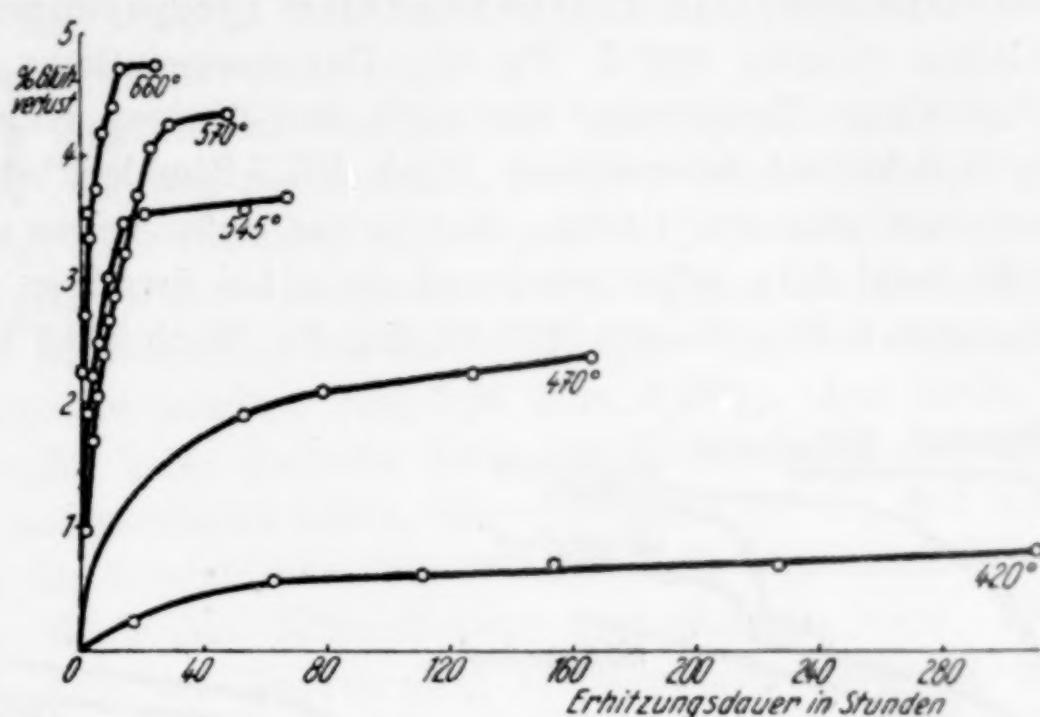


Fig. 1. Isotherme Entwässerung des Pyrophyllits (grobes Material)

vorgeschritten ist. Obgleich, auch bei mehrere 100 Stunden langem Erhitzen, eine vollständige Gewichtskonstanz nicht zu erzielen war, schien der Kurvenverlauf dafür zu sprechen, daß jeder Temperatur zwischen 400° und 600° ein bestimmter H_2O -Gehalt des Bodenkörpers entspricht, daß also die Entwässerung jeweils bis zu einem „Gleichgewicht“ vor sich geht. Ähnliches geben auch W. NOLL¹⁾ und K. VESTERBERG²⁾ an. Ein Vergleich (Fig. 2) der von NOLL und VESTERBERG angegebenen Entwässerungsgrade beim „Gleichgewicht“ mit den aus den Kurven der Fig. 1 zu entnehmenden Werten ergibt aber

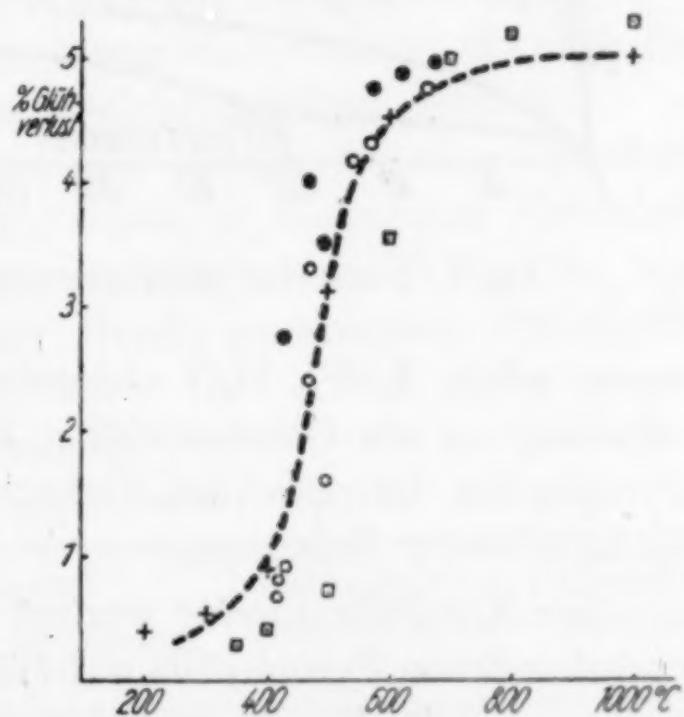


Fig. 2. „Gleichgewichtswasserverluste“ von Pyrophyllit

- + Werte von W. NOLL auf 120° konstantes Material reduziert
- ◻ Werte von K. VESTERBERG auf 120° konstantes Material reduziert
- Eigene Werte mit gewöhnlichem Pyrophyllit
- Eigene Werte mit gepulvertem Pyrophyllit

¹⁾ W. NOLL, N. Jahrb. f. Mineral. usw., Beilage, Abt. A, 70 (1936), 65.

²⁾ K. VESTERBERG, Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi 9 (1925), Nr. 14. (Chem. Zbl. 1925 II, 1553; 1926 I, 763.)

keine gute Übereinstimmung, und auch mit unseren eigenen Werten konnten wir keine Übereinstimmung erzielen, als wir eine neue, besonders vorsichtig behandelte Pyrophyllitprobe bei 495° erhitzten (Kurve 495° I, Fig. 3). Das vermeintliche Gleichgewicht bei dieser Temperatur war nach den übrigen Kurven bei etwa 3% H_2O -Verlust zu erwarten. Nach 207,5 Stunden betrug der Gewichtsverlust aber erst 1,53%. Der Grund dafür zeigte sich, als dasselbe Material fein gepulvert und dann bei derselben Temperatur behandelt wurde (Kurve 495° II, Fig. 3). Nach 209,7 Stunden

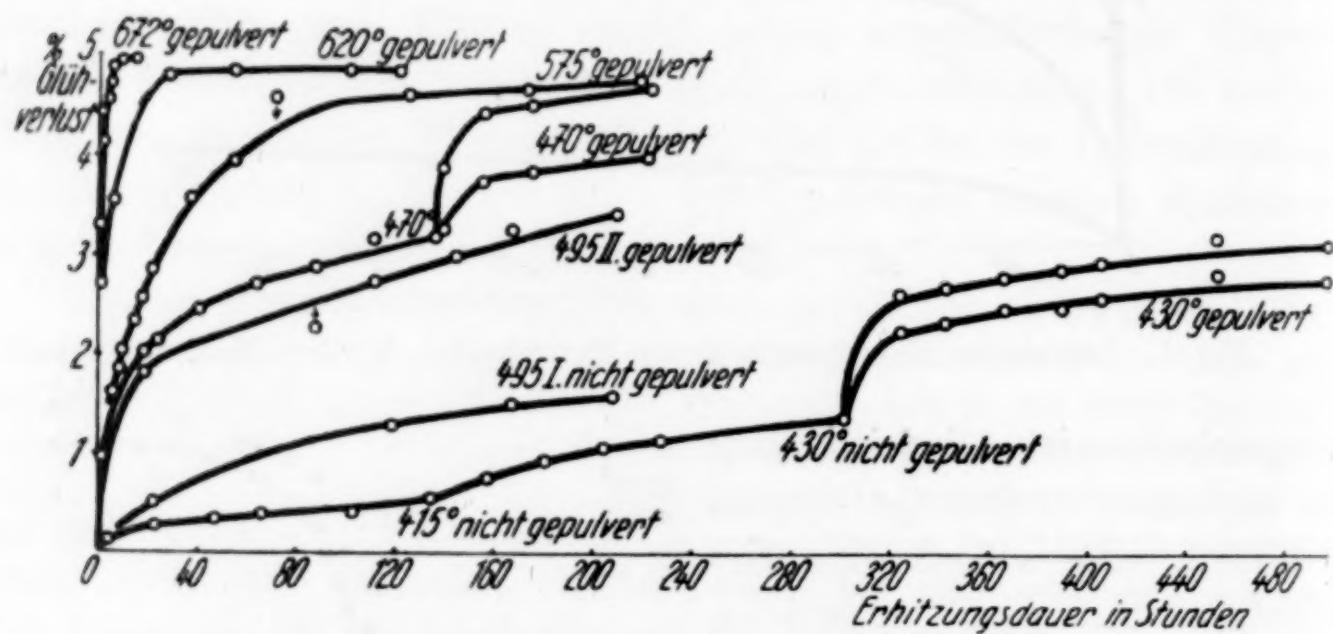


Fig. 3. Isotherme Entwässerung von gepulvertem Pyrophyllit

waren schon 3,38% H_2O abgegeben, ohne Anzeichen für die Annäherung an ein Gleichgewicht. Für die Art der H_2O -Abgabe des Pyrophyllits ist also die Vorbehandlung des Materials von ausschlaggebender Bedeutung.

Zur Kontrolle hierfür wurden zwei Proben möglichst schonend vorbehandelten Pyrophyllits auf 415 — 430° bzw. 470° erhitzt (Kurven 430° und 470° , Fig. 3), und dann, nach 301,1 bzw. 137,5 Stunden, fein gepulvert, 2×1 Stunde auf 120° erwärmt und dann weiter erhitzt. Es zeigt sich, daß nach dieser Behandlung die Gewichtsverluste plötzlich ansteigen, und das bis zu Werten, die jeweils viel höher liegen als es den zu erwartenden „Gleichgewichten“ entsprechen würde. Es bedeutet dies, daß bei der Entwässerung des Pyrophyllits zwischen 400° und 600° keine Gleichgewichte auftreten, daß vielmehr die Entwässerung um so weiter und um so schneller vor sich geht, je feiner das Material ist. Eine vollständige Entwässerung durch feine Pulverung läßt sich aber (Kurven 575° , 620° und 672° , Fig. 3) auch bei 575° , 620° und 672° in kurzer Zeit noch

nicht erzielen. Erst bei 790° (Mekerbrenner) war in allen von uns untersuchten Fällen die H_2O -Abgabe bei 2×3 Minuten langem Glühen im offenen Rosetiegel vollständig. Bei 1040° fand kein weiterer Gewichtsverlust statt.

Alle Angaben in den Kurven beziehen sich auf die Gewichtsverluste. Wie sich herausstellte, ist diese Art der Beschreibung nicht eindeutig. Der schonend vorbehandelte Pyrophyllit hatte zwar einen Gesamtglühverlust von genau $5,00\%$. Die nach dem Pulvern gebrühten Proben (Kurven 430° und 470° , Fig. 3) hatten aber einen Gesamtgewichtsverlust von $5,35$ bzw. $5,68\%$. Das heißt, daß der Pyrophyllit beim Pulvern flüchtige Bestandteile aus der Atmosphäre aufgenommen hatte, allerdings nicht so viel, daß der erhöhte Anstieg der Gewichtsabnahme nur dem aufgenommenen Wasser (oder anderen flüchtigen Bestandteilen) zuzuschreiben wäre. Die beiden unteren Äste der Kurven (Fig. 3) geben die Werte an, die übrigbleiben, wenn man die insgesamt jeweils gefundenen Gewichtsverluste um den Betrag vermindert, der den natürlichen H_2O -Gehalt von 5% überschreitet. Auch trotz dieser Korrektur ist die nach der Pulverung auftretende verstärkte Gewichtsabnahme deutlich.

Daß tatsächlich beim Pulvern von Pyrophyllit eine Aufnahme flüchtiger Bestandteile stattfindet, wurde in besonderen Versuchen durch Bestimmung des Glühverlustes von 3 bzw. 10 Minuten lang (in einer Achatreibschale mit der Hand) gepulvertem Pyrophyllit festgestellt.

Tabelle 1
Gewichtsverlust von gepulvertem Pyrophyllit

Erhitzungstemperatur in $^\circ\text{C}$	Pulverungszeit		Vorher gebrühter Pyrophyllit (790°) 10 Minuten gepulvert in $\%$
	3 Minuten in $\%$	10 Minuten in $\%$	
120	0,06	0,49	0,35
790	5,12	5,45	0,67
1040	5,12	5,45	0,69

Die erhaltenen Daten sind in Tabelle 1 zusammengestellt, und man erkennt, daß mit zunehmendem Pulverungsgrad sowohl die bei 120° als auch 790° bzw. 1040° abgegebenen Gewichtsmengen zunehmen. Die Glühverluste 790° und 1040° sind auf die bei 120° gewichtskonstante Substanz bezogen. Interessant ist, daß auch grober, einmal bis zur Gewichtskonstanz gebrühter Pyrophyllit beim Pulvern flüchtige Bestandteile aufnimmt. Daß die Literaturangaben über

Glühverluste von Pyrophyllit meist Werte über 5% aufweisen, dürfte auf die gleiche Ursache zurückzuführen sein. W. NOLL (l. c.) führt übrigens den großen Gesamtglühverlust seines synthetischen Pyrophyllits auch auf die besondere Feinheit des Materials zurück. Auch die Sorptionseigenschaften des Pyrophyllits als Bestandteil von Tonen und des Ackerbodens dürfte hiermit in Zusammenhang stehen.

Die Entwässerungsversuche des Pyrophyllits führen zu dem Schluß, daß während der Entwässerung unter gewöhnlichen Bedingungen keine wahren Gleichgewichtszustände durchlaufen werden und daß der Entwässerungsgrad bei verschiedenen Temperaturen wesentlich vom Feinheitsgrad des Materials abhängt. Es ist daher anzunehmen, daß der Pyrophyllit bei Temperaturen von etwa 400° aufwärts bei genügend feiner Verteilung im Prinzip vollständig zu entwässern ist und daß er somit unter gewöhnlichen Bedingungen, besonders bei kleinen H₂O-Dampfdrucken, oberhalb 400° nicht mehr stabil ist.

Gegen das Vorliegen von Gleichgewichten bei kleinen H₂O-Dampfdrucken sprechen auch Versuche zur Wiederrückwässerung. Es wurden dazu Proben von teilweise oder vollständig entwässertem Pyrophyllit in einem mit H₂O-Dampf gesättigten Stickstoffstrom erhitzt (Tabelle 2), und das jeweils bei Temperaturen, die tiefer

Tabelle 2

Entwässerung		Einwaage in g	Rückwässerung		N ₂ gesättigt mit H ₂ O-Dampf bei ° C	Gewichts- zunahme in mg
bei T°	bis % H ₂ O-Verlust		bei Temp. in ° C	Dauer in Stunden		
900	5	0,3768	540	8,5	20	0,0
575	4,66	0,2337	510	4,5	20	0,0
620	4,81	0,2179	540	8,5	50	0,0

lagen als die Entwässerungstemperatur und beim Auftreten von Gleichgewichten eine Aufnahme von H₂O erwarten ließen. In keinem Fall wurde aber auch nur die geringste Gewichtszunahme beobachtet, obwohl das Pulvern, also das Freilegen neuer Kristalloberflächen, eine relativ große Gewichtszunahme mit sich bringt.

Auch dieser Befund spricht gegen das Vorliegen von Gleichgewichten.

Im Widerspruch hierzu scheinen die Ergebnisse von R. SCHWARZ und G. TRAGESSER¹⁾ und von W. NOLL (l. c.) zu stehen, nach denen

¹⁾ R. SCHWARZ u. G. TRAGESSER, Z. anorg. u. allg. Chem. 225 (1935), 142.

sich Pyrophyllit zwischen 400° und 500° in saurem Medium aus Feldspaten oder in neutralen aus den Komponenten bildet. Der Widerspruch dürfte aber nur scheinbar sein, denn alle hier beschriebenen Versuche wurden im Kontakt mit der Zimmerluft oder bei kleinen H_2O -Partialdrucken vorgenommen, während die synthetischen Versuche unter hydrothermalen Bedingungen in der Bombe, d. h. bei H_2O -Drucken zwischen 225 und 500 Atmosphären ausgeführt wurden.

B. Löslichkeitsversuche mit erhitztem Pyrophyllit

Nach diesen Ergebnissen wurde untersucht, ob sich bei der H_2O -Abgabe aus dem Pyrophyllit ein Stoff bildet, der in seinen chemischen Eigenschaften von dem gewöhnlichen Pyrophyllit weitgehend verschieden ist. Zu diesem Zweck wurde der Pyrophyllit jeweils 2 Stunden lang auf eine bestimmte Temperatur erhitzt und dann in einer Platinschale mit jeweils 100 cm^3 2%iger Natronlauge 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Das verdampfte Wasser wurde ergänzt. Mit anderen Proben wurde genau so verfahren, nur wurde die von der NaOH-Lauge abfiltrierte Substanz noch einmal 15 Minuten lang mit 100 cm^3 6%iger Salzsäure auf dem Wasserbad behandelt. Die Filtration der alkalischen Lösungen wurde durch Papier in einem Platintrichter ausgeführt, und das Filtrat lief in überschüssige Salzsäure ein, um zu vermeiden, daß SiO_2 aus den Geräten in Lösung ging. In den Filtraten — bei den NaOH-HCl-Versuchen von beiden gemeinsam — wurde das in Lösung gegangene Al und Si bestimmt. Die insgesamt in Lösung gegangenen Mengen sind in Fig. 4 eingetragen. Man erkennt, daß die Löslichkeit des Pyrophyllits bis 400° praktisch konstant sehr klein ist. Zwischen 400° und 600° nimmt sie etwas zu und steigt bis etwa 1100° merklich aber langsam an, um von nun ab plötzlich sehr stark zuzunehmen. Die in Lösung gegangenen Anteile enthalten sowohl SiO_2 als Al_2O_3 und schwanken zwischen den molaren Werten:

NaOH-Versuche: $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 0,64 : 4,00$ bis $0,88 : 4,00$

NaOH-HCl-Versuche: $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 0,56 : 4,00$ bis $1,12 : 4,00$,

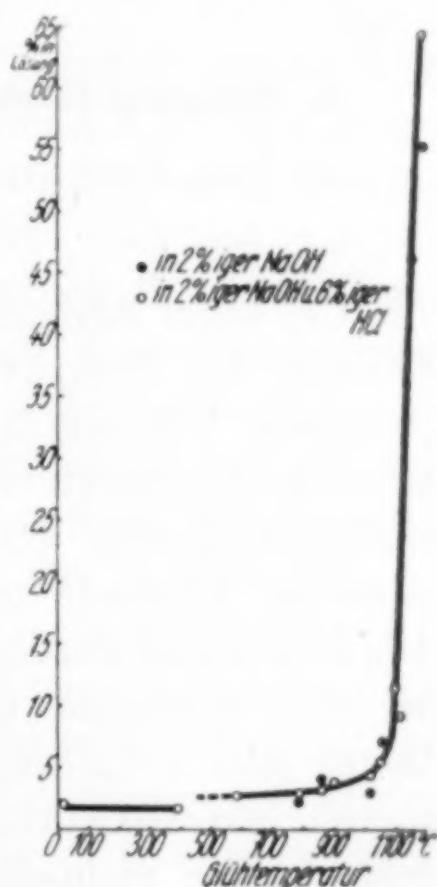


Fig. 4. Die Löslichkeit des Pyrophyllits nach dem Glühen

ohne daß eine Abhängigkeit der Molverhältnisse von der Glühtemperatur des Pyrophyllits zu erkennen wäre. Eine grundlegende Änderung in den Löslichkeits-eigenschaften tritt also bei der Entwässerung des Pyrophyllits nicht ein. Nur die Gesamtlöslichkeit nimmt bis etwa 1100° zu, was wohl darauf zurückzuführen ist, daß sich der Pyrophyllit beim Entwässern aufbläht und dadurch eine dem Angriff der Reagentien leichter zugängliche Oberfläche bekommt. Der bei etwa 1100° verstärkt auftretende Anstieg in der Gesamtlöslichkeit ist auf die grundlegende Umwandlung des Gitters zurückzuführen, die, wie im nächsten Abschnitt beschrieben wird, bei etwa dieser Temperatur vor sich geht. Da die absolute Löslichkeit des Pyrophyllits auch stark vom Feinheitsgrad des Pulvers abhängt, sind — worauf besonders hingewiesen sei — alle Versuche mit Proben gleichartig vorbehandelten Materials ausgeführt.

C. Röntgenographische Untersuchung der Glühprodukte des Pyrophyllits

a) Das Verhalten des Pyrophyllits beim Erhitzen bis 1130°

Um einen Einblick in die Veränderungen zu erhalten, die beim Erhitzen des Pyrophyllits vor sich gehen, wurden von den Glühprodukten Debyeaufnahmen gemacht. Es wurde dazu eine „Siemens-Kristoflexfeinstruktur-anlage“ verwendet. Die Kamera hatte einen effektiven Radius von 57,3 mm, so daß die auf den Filmen gemessenen Abstände in Millimeter gleich den Glanzwinkel ϑ sind. Alle Aufnahmen wurden mit $\text{CuK-}\alpha$ -Strahlung, durch Ni-Folie gefiltert, bei 30 kV-Spannung und 22 mAmp. ausgeführt. Die Belichtungszeit betrug jeweils 1,2 Stunden. Zur Aufnahme wurden die reinen Substanzen auf Glasstäbchen (0,4—0,6 mm) mit Kollodiumlösung aufgeklebt. Von Steinsalzzumischung wurde abgesehen. Für Vergleiche mit Angaben anderer Autoren wurden einige Diagramme von reinem Steinsalz (Stäbchendicke 0,3 mm) aufgenommen und dabei folgende Abstände auf den Filmen gemessen.

Tabelle 3

Vergleich der Abstände der stärksten Linien von NaCl mit der Theorie,
berechnet mit $\lambda_{\alpha_1} = 1,537\,262 \text{ \AA}$

Indizes . . .	200	220	222	400	420	422	440
Abst. gef. . .	32,2	46,1	57,0	66,8	75,9	84,6	101,8
Abst. ber. . .	31,7	45,4	56,5	66,2	75,3	84,0	101,7

Die bei den Aufnahmen von Pyrophyllit und seinen Erhitzungsprodukten (bis 1050°) erhaltenen Linienabstände in mm = ϑ sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Die Intensitäten der Linien sind hier nicht berücksichtigt. Am Kopf der Tabelle ist jeweils unter $P_1 - P_{12}$ die Erhitzungstemperatur und die abgegebene Menge H_2O in Gewichtsprozenten der Einwaage bei dieser Temperatur vermerkt. Um einen Anschluß an Literaturwerte zu haben, wurde der natürliche, nur mit HCl ausgekochte Pyrophyllit vermessen (P_1), die Abstände dann mit den in Tabelle 3 für NaCl gefundenen Daten korrigiert und nach der BRAGG'schen Gleichung $n \cdot \lambda = 2 d \sin \vartheta/2$ auf Gitterabstände d in Å-Einheiten umgerechnet (Spalte 3 unter beob.). Zum Vergleich sind die Angaben von J. W. GRUNER (l. c.) in Spalte 2 und seine Indizierungen der Linien in Spalte 1 unter Indizes angegeben. Analog wurde mit dem Talk verfahren (die vier letzten Spalten der Tabelle).

Man erkennt, daß die Übereinstimmung zwischen unseren und den von GRUNER (l. c.) gefundenen Daten genügend ist, so daß die Indizierungen GRUNER's auf unsere Daten übertragen werden können.

Aus den Angaben der Tabelle 4 geht hervor, daß sich mit zunehmendem Glühverlust das Gitter des Pyrophyllits verändert. Schon bei $0,3\%$ H_2O -Verlust (P_3) macht sich diese Veränderung bemerkbar. Die Linie 71,4 tritt neu auf und die Linie 63,8 verschwindet. Ganz entsprechend ändern sich die Diagramme mit zunehmendem Entwässerungsgrad derart, daß bis zu einer Entwässerung von etwa 3% die Linien des unveränderten Pyrophyllits teils erhalten bleiben, teils verschwinden und neue Linien dafür auftreten. Bei vollständiger Entwässerung sind nur die Linien des neuen Produktes vorhanden. Wir halten dieses neue kristalline Produkt für den „wasserfreien Pyrophyllit“ $\text{Al}_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{O}$ und nehmen an, daß er identisch mit dem von NAKAI und FUKAMI (l. c.) angegebenen kristallinen Umwandlungsprodukt ist.

Bis zu Temperaturen von 1130° verändert sich diese Substanz nach Ausweis der Debyeaufnahmen nicht mehr. Es scheint uns von besonderem Interesse zu sein, daß die Umwandlung des Pyrophyllits in die neue Kristallart in den Diagrammen schon bei 460° und $0,3\%$ Entwässerung bemerkbar wird. Wir schließen daraus, daß die Umwandlung des Pyrophyllits in das wasserfreie Produkt ohne Durchgang über eine amorphe Phase vor sich geht, wie es wohl für den Kaolin anzunehmen ist. Denn bei diesen niedrigen Temperaturen dürfte Rekristallisation einer amorphen Phase ohne gleichzeitig an-

Tabelle 4

Pyrophyllit				Talk (Mautern)								
Indizes	GRUNER Å	Beob. Å	P ₁	P ₂	P ₃	P ₄	P ₈	P ₁₀	P ₁₂	Beob. Å	GRUNER Å	Indizes
020 004	4,53	4,58	20 ⁰ 0,0 %	380 ⁰ 0,0 %	460 ⁰ 0,3 %	420 ⁰ 0,8 %	575 ⁰ 4,7 %	700 ⁰ 5,0 %	1050 ⁰ 5,0 %	18,2 0,0 %	4,99 4,57	020 004 111 (111)
111 120 112 111	4,12	4,12	22,0	22,1	20,2	21,0	22,0	24,0	22,0	19,8 20,7 21,6	19,6 20,6 21,9	4,63 4,46
3,189	28,4	28,7					26,5	28,0	27,8	27,9	27,6	3,37
3,039	29,8	30,1						28,7		29,5	29,5	006 β 113 006
2,524	35,7	35,7							37,7	37,5	35,2	3,060 2,560
2,400	2,416	37,7							37,3	37,3	36,8	132 200 204 132
2,287	2,292	39,7								38,8	37,2	2,449 2,312
2,142	2,159	42,2								40,0	39,2	2,185 2,081
2,071	2,084	43,8								41,5	41,2	2,188 136 204
2,044	2,057	44,4								43,0	43,1	43,4 (136)
										44,4		

wesendes Flußmittel kaum vor sich gehen. Außerdem wäre bei Auftreten einer amorphen Phase in der Löslichkeitskurve (Fig. 4) bei etwa 400° ein großer Sprung zu erwarten, ähnlich dem, der beim Erhitzen auf Temperaturen von oberhalb 1100° auftritt (vgl. S. 328).

Über die Natur des bei dem Übergang Pyrophyllit \rightarrow wasserfreier Pyrophyllit entstehenden Produktes ergeben sich Aussagen, wenn man die Linien des Glühproduktes mit denen des Talkes vergleicht. Es zeigt sich dabei, daß die Linien des Glühproduktes praktisch mit den Linien des Talkes übereinstimmen. Auch in den Fällen (Linien mit den mittleren ϑ -Werten 21,7; 44,3; 58,1; 76,6), bei denen auf unseren Diagrammen vom Talk keine analogen Linien zu finden waren, lassen sich nach Umrechnen auf die Gitterabstände d unter den von J. W. GRUNER (l. c., S. 416) für Talk berechneten Werten Abstände finden, die mit denen des wasserfreien Pyrophyllits übereinstimmen. Die entsprechenden Indizes sind unter „Indizes“ beim Talk in Klammern angegeben. Da nun der Talk dasselbe Gitter wie der Pyrophyllit hat — nur die Konstanten der Elementarzelle sind beim Talk etwas größer — muß man schließen, daß die Bildung des wasserfreien Pyrophyllits nur durch einfachen Wasseraustritt vor sich geht, ohne daß eine tiefergehende Änderung des Pyrophyllitgitters dabei stattfindet. Um diese offenbar nahe Beziehung zwischen dem Pyrophyllit $\text{Al}_2(\text{Si}_4\text{O}_{10}) \cdot (\text{OH})_2$ und seinem Entwässerungsprodukt zum Ausdruck zu bringen, schreiben wir die Formel des wasserfreien Pyrophyllits $\text{Al}_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{O}$.

Zu erwähnen bleibt noch, daß sich die Linienlagen in den Diagrammen nicht kontinuierlich mit abnehmendem H_2O -Gehalt des Produktes ändern, sondern daß während der H_2O -Abgabe stets beide Komponenten: Pyrophyllit $\text{Al}_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{O}$ und wasserfreier Pyrophyllit $\text{Al}_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{O}$ nebeneinander vorhanden sind.

Es schien uns nicht nutzlos zu sein, die Diagramme des entwässerten Pyrophyllits mit denen des synthetischen „Pyrophyllitminerals“ von W. NOLL zu vergleichen. Es stellte sich dabei heraus, daß zwar in einigen Fällen typische Linien des Glühproduktes mit denen des synthetischen Produktes von NOLL koinzidieren. Eine vollständige Übereinstimmung konnten wir aber nicht feststellen. Es dürfte aber interessant sein, von beiden Substanzen mit derselben Kamera Aufnahmen zu machen und diese dann miteinander zu vergleichen, zumal auch der Unterschied zwischen dem Pyro-

phyllit und dem Talk und damit auch seinem Entwässerungsprodukt den Diagrammen nach nicht allzu groß ist.

b) Das Verhalten des Pyrophyllits beim Erhitzen
über 1130°

Die Diagramme des Entwässerungsproduktes des Pyrophyllits bleiben beim Glühen bis 1130° unverändert. Auch Erhitzen bis auf 1150° ist ohne Einfluß, wenn es nicht länger als eine Minute durchgeführt wird. Erhitzt man bei 1150° aber längere Zeit, so findet eine zweite Änderung in den Diagrammen statt.

Tabelle 5

Mullit	P_{13}	P_{14}	P_{15}	P_{17}	Christob.	Mullit	P_{13}	P_{14}	P_{15}	P_{17}	Christob.
	6'	65'	21 ^h	3 ^h			1150°	1150°	1180°	1300°	
	1150°	1150°	1180°	1300°							
17,0	18,2					50,2			50,4	50,2	
	19,4						53,4			52,8	52,8
	20,9	20								54,1	53,8
		22	22,5	22,4	21,3	21,3	54,6		54,4	54,5	54,7
		25,2	25,0	25,5	25,5	25,2		55,8			57,4
		26,6	26,9	26,8	27,8	27,6	58,6	58,2	58,1	58,2	57,9
26,7	28,2	28,1			28,9	29,1		60,0			
	29,8	29,4					61,4	61,5	61,4	61,4	61,1
					30,6	30,7					62,8
		31,8	31,8	31,7	32,6	32,4	64,3	64,6		64,4	65,8
31,6	33,8	33,9	34,0	33,9	33,9		65,4		65,0	65,4	65,3
	35,6		35,9	35,0	35,0		66,7				66,5
	36,2	36,0		36,6	37,0			67,0	67,4	67,3	67,2
37,7	37,3		37,6	37,6				68,4			67,6
	39,9	39,9	40,0	40,1							67,8
	41,5	41,4	41,6	41,5							69,4
43,3	43,1	43,2	43,4	43,3	43,5	43,5	71,4	71,2	71,5	71,3	70,4
	44,3										71,5
					45,2	45,6	74,5	74,6		75,0	73,5
48,9	48,1				47,1	47,9			75,2		74,8
	49,4	49,7					76,1	76,6		76,0	
			48,8	48,9	49,5					77,8	78,0

Schon bei 6 Minuten langem Erhitzen (P_{13}) verschwinden einige Linien des Glühproduktes, und bei 65 Minuten Glühdauer treten neue Linien auf, die sich eindeutig dem Mullit¹⁾ oder dem Cristo-

¹⁾ Die ϑ -Werte für Mullit sind nach Filmen angegeben, die uns Herr Prof. WEYL vom Kaiser Wilhelm-Institut für Silikatforschung freundlichst leihweise zur Verfügung stellte.

balit zuordnen lassen. Bei 1180° ist diese Umbildung weiter fortgeschritten, und bei 1300° tritt besonders eine Vermehrung der Cristobalitlinien auf. Ein vollkommen amorphes Produkt, wie es NAKAI und FUKAMI angeben, haben wir aber nicht erhalten können. Immerhin scheint die Tatsache, daß bei 6 Minuten langem Glühen bei 1150° wohl Linien des wasserfreien Pyrophyllits verschwinden, ohne daß gleichzeitig Linien des Mullits auftreten, dafür zu sprechen, daß zunächst das Gitter zerfällt und sich aus den Komponenten dann sekundär zuerst Mullit und später auch Cristobalit bildet. Mit diesem Gitterzerfall erklärt sich übrigens der S. 328 beschriebene starke Anstieg in der Löslichkeitskurve des geglühten Pyrophyllits ohne weiteres, der im Gegensatz steht zu dem viel geringeren Anstieg bei Temperaturen zwischen 400° und etwa 1100° .

Zusammenfassung

Es wird das Verhalten des Pyrophyllits beim Erhitzen untersucht und dabei gefunden:

1. Daß von etwa 400° ab der Pyrophyllit das Konstitutionswasser abgibt, und daß die Geschwindigkeit und die maximal abgegebenen H_2O -Mengen von dem Feinheitsgrad des Materials stark abhängig sind. Es ist anzunehmen, daß im Prinzip schon bei etwa 400° vollständige Entwässerung zu erreichen ist, Entwässerungsgleichgewichte bei verschiedenen Temperaturen und kleinen H_2O -Partialdrucken bestehen nicht, sondern werden nur vorgetäuscht.

Eine Wiederaufnahme von Wasser findet bei kleinen H_2O -Dampfdrucken nicht statt.

Beim Pulvern nehmen aber sowohl Pyrophyllit als auch entwässerter Pyrophyllit flüchtige Bestandteile (Wasser?) aus der Luft auf, die beim Erhitzen wieder abgegeben werden.

2. Die Löslichkeit des Pyrophyllits in $NaOH$ und HCl bleibt bis 400° konstant, steigt dann bis etwa 1100° langsam an, um nun plötzlich sehr groß zu werden. Die Sprünge in der Löslichkeitskurve werden in Zusammenhang mit den Umwandlungen des Pyrophyllitgitters gebracht.

3. Durch Röntgenaufnahmen wird festgestellt, daß der Pyrophyllit bei der Wasserabgabe, ohne eine amorphe Phase zu durchschreiten, in eine neue Kristallart übergeht. Die Debyelinien des wasserfreien Pyrophyllits stimmen praktisch mit den Linien des Talkes überein. Es wird daraus geschlossen, daß der Pyrophyllit $Al_2(Si_4O_{10})(OH)_2$ bei der Entwässerung keine wesentliche Gitter-

änderung erleidet. Der wasserfreie Pyrophyllit, dem wir daher die Gitterformel $\text{Al}_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{O}$ zuschreiben, ist bis 1150° stabil. Von dieser Temperatur an zerfällt das Gitter, und aus den Komponenten bilden sich dann Mullit und Cristobalit.

Wir möchten es nicht versäumen, Herrn Prof. RAMDOHR vom Mineralogischen Institut Berlin für die Überlassung einer Probe von Cristobalit und Herrn Prof. WEYL vom Kaiser Wilhelm-Institut für Silikatforschung, Dahlem, für die leihweise Überlassung zweier Debyeaufnahmen von Mullit zu danken. Außerdem danken wir der Notgemeinschaft für die Bereitstellung von Mitteln zur Durchführung dieser Arbeit.

Berlin, Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Januar 1937.

Zur Kenntnis der Ester der Eisencyanwasserstoffsäuren

Von JULIUS MEYER, HANS DOMANN und WILLI MÜLLER

Während sich die Ester der meisten unorganischen Säuren ohne erhebliche Schwierigkeiten und ohne Komplikationen darstellen lassen, hat man bei der Gewinnung der Ester der komplexen Eisencyanwasserstoffsäuren unerwartete verwickelte Verhältnisse angetroffen, die bis heute noch nicht völlig geklärt werden konnten¹⁾. Neben der sehr verschiedenen Beständigkeit dieser Ester zeigte es sich, daß auch eigentümliche Isomeriefälle auftraten.

Die Beständigkeit der Ester der komplexen Eisensäuren geht parallel mit der Stabilität der freien Säuren selbst, eine Erscheinung, die sich auch bei den Estern anderer komplexer Hexacyanosäuren wiederfindet. Im Gegensatz zu der sehr verschiedenen Beständigkeit der Ester und der freien Säuren sind die Salze der komplexen Schwermetallcyanwasserstoffsäuren recht stabil. Zweifellos ist dies auf die verschiedene Struktur der Salze einerseits, der Säuren und der Ester andererseits zurückzuführen. Im Anschluß an die Untersuchungen von HANTZSCH²⁾ und seinen Mitarbeitern leiten sich die Salze der Cyanometallsäuren von den echten, ionisierten, beständigen Säuren ab, so daß man ihnen die Formel eines echten Salzes, z. B. $K_3[Fe(CN)_6]'''$ zuteilen muß, während die freien isolierten Säuren die Pseudoform besitzen, die Ferricyanwasserstoffsäure z. B. die Formel $[(CN)_3Fe(CNH)_3]$. Für die Annahme zweier Strukturformeln spricht chemisch nicht nur die verschiedene Beständigkeit der Salze und der freien Säuren und Ester, sondern auch die Fähigkeit der Säuren, mit Alkoholen, Äthern, Ketonen usw. Oxoniumsalze zu bilden, wie z. B. $H_4[Fe(CN)_6] \cdot 2(C_2H_5)_2O$.

Wenn es wirklich der Fall ist, daß Ester und freie Säuren dieselbe Pseudoform besitzen, dann darf man auch erwarten, daß die Beständigkeit der Ester derjenigen der freien Säuren parallel läuft. Aus der Zusammenstellung in Tabelle 1 geht auch hervor, daß es

¹⁾ R. ABEGG, Handb. d. anorg. Chem. IV, 3. Abtlg., 2. Tl. B, 542; GMELIN, Handb. d. anorg. Chem. Bd. Eisen B, S. 626.

²⁾ A. HANTZSCH, Ber. 60 (1927), 1942.

möglich war, von den im freien Zustande einigermaßen haltbaren Cyanosäuren $H_4[Fe(CN)_6]$ ¹⁾ und $H_3[Co(CN)_6]$ ²⁾ Ester zu gewinnen. Bei der wenig beständigen Ferricyanwasserstoffsäure waren diese Versuche aber bisher fehlgeschlagen.

Tabelle 1

	Salze	Freie Säure	Ester		Salze	Freie Säure	Ester
$H_4[Cr(CN)_6]$	+	—	—	$H_4[Fe(CN)_6]$	+	+	+
$H_3[Cr(CN)_6]$	+	—	—	$H_3[Fe(CN)_6]$	+	+	—
$H_4[Mn(CN)_6]$	+	—	—	$H_4[Co(CN)_6]$	+	+	—
$H_3[Mn(CN)_6]$	+	—	—	$H_3[Co(CN)_6]$	+	+	+

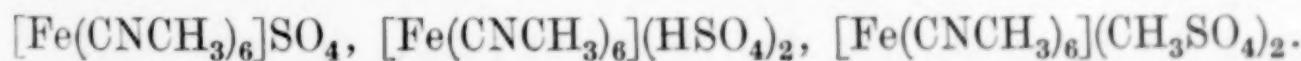
Die durch ein + bezeichneten Verbindungen sind bekannt, die durch ein — bezeichneten sind bisher nicht dargestellt.

Daß die Ester der Ferricyanwasserstoffsäure wenig beständig sein werden, ist zu erwarten, da die freie Säure an und für sich auch sehr unbeständig ist. Wir haben trotzdem versucht, die gesuchten Verbindungen darzustellen.

Bei der recht beständigen Ferrocyanwasserstoffsäure sind entsprechend auch beständige Ester zu erwarten; indessen treten hier Produkte auf, die eigentümliche Isomerien aufweisen, und deren Struktur bisher noch nicht völlig klargestellt ist.

I. Ester der Ferrocyanwasserstoffsäure

Die Versuche, die Äthyl- und Methylester der Ferrocyanwasserstoffsäure darzustellen, gehen bis auf BUFF³⁾ in das Jahr 1854 zurück. Aber erst HARTLEY⁴⁾ ist es im Jahre 1910 gelungen, den Tetramethylester dieser Säure darzustellen. Er ließ Dimethylsulfat auf trockenes, gepulvertes Kaliumferrocyanid einwirken und erhielt so nebeneinander drei Salze einer Base, der vielleicht die Formel $[Fe(CNCH_3)_6](OH)_2$ zugeschrieben werden kann, nämlich das saure und das neutrale Sulfat dieser Base und das Salz der Methylschwefelsäure:



Hieraus konnte auch das Chlorid $[Fe(CNCH_3)_6]Cl_2$, erhalten werden, das HARTLEY bei 140° der thermischen Zersetzung unterwarf, wobei

¹⁾ E. G. I. HARTLEY, Journ. chem. Soc. **97** (1910), 1725.

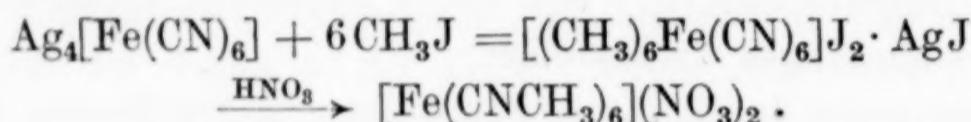
²⁾ C. E. BOLSER u. L. B. RICHARDSON, Journ. Am. chem. Soc. **35** (1913), 375.

³⁾ H. L. BUFF, Lieb. Ann. **91** (1854), 253.

⁴⁾ E. G. I. HARTLEY, Journ. chem. Soc. **97** (1910), 1066, 1725; **99** (1911), 1549; **101** (1912), 705; **103** (1913), 1196.

zwei Methylchloridgruppen abgespalten wurden. Durch Extraktion des Reaktionsproduktes mit Chloroform erhielt er zu 50% Kristalle von der Zusammensetzung $C_{10}H_{12}N_6Fe \cdot x \cdot CHCl_3$, denen er die Formel $(CH_3)_4[Fe(CN)_6] \cdot x \cdot CHCl_3$ zuschreibt, und die er als die α -Form des Tetramethylesters der Ferrocyanwasserstoffsäure bezeichnet. Bei weiterem Eindampfen der Mutterlauge der α -Form in der Wärme erhielt er dann noch eine isomere β -Form, die 5% des Reaktionsproduktes ausmachte, und einen weißen amorphen, in Chloroform nicht wieder löslichen Niederschlag bildete¹⁾.

Dieselben Produkte, aber in geringerer Ausbeute, wurden auch bei der Umsetzung von Jodmethyl mit Silberferrocyanid erhalten. Ein primär gebildetes Anlagerungsprodukt wird durch verdünnte warme Salpetersäure in das Hexamethylisonitrilferronitrat und dann in das Chlorid übergeführt, das durch thermische Zersetzung wie oben in den Tetramethylester und seine Isomeren verwandelt wird:



HÖLZL²⁾ bestätigt im großen ganzen die Ergebnisse HARTLEY's, indem er Jodmethyl in absolutem Methylalkohol auf Silberferrocyanid einwirken ließ. Beim Extrahieren der Reaktionsmasse mit Chloroform erhielt er die HARTLEY'sche α -Modifikation. Ferner lässt er Dimethylsulfat auf trockenes Kaliumferrocyanid einwirken. Nun setzt er jedoch im Gegensatz zu HARTLEY der Lösung Salzsäure und Bariumchlorid zu, fällt das Barium mit Schwefelsäure und erhält so unmittelbar das Chlorid. Wenn er dieses Hexamethylisonitrilferronitrat der thermischen Zersetzung bei 150° unterwirft und mit Chloroform extrahiert, so erhält er ebenfalls eine Kristallfraktion, die jedoch nach der Ausfällung in diesem Lösungsmittel nicht mehr in Lösung geht und salzartigen Charakter besitzt. Die dann aus der Mutterlauge erhaltenen Kristalle sind mit der α -Modifikation HARTLEY's identisch. Der HÖLZL'sche, in Chloroform unlösliche Stoff ist nicht identisch mit dem HARTLEY'schen, der erst nach der α -Fraktion gewonnen wurde³⁾. Der Übersichtlichkeit wegen sind die

¹⁾ E. G. I. HARTLEY, Journ. chem. Soc. **103** (1913), 1199.

²⁾ F. HÖLZL, Wien. Monatsh. **48** (1927), 71.

³⁾ Auf Grund eines brieflichen Vorschlages des Herrn HÖLZL wollen wir den HÖLZL'schen, in Chloroform unlöslichen Stoff nicht mehr als β -, sondern als γ -Stoff bezeichnen, um dadurch eine Verwechslung mit dem HARTLEY'schen β -Stoff zu vermeiden, wie sie in der Literatur bereits vorgekommen ist.

Eigenschaften und das chemische Verhalten der 3 isomeren Formen des Tetramethylesters in Tabelle 2 zusammengefaßt. Alle drei Formen sind gelblich weiße, feste Stoffe, die das gebundene Lösungsmittel leicht abgeben. An der Luft und auch im Exsikkator sind sie wenig beständig, da sie dauernd Methylisonitril abspalten. Bei höheren Temperaturen zersetzen sie sich, ohne zu schmelzen in Methylisonitril, Cyan und Eisenoxyd.

Tabelle 2

	$[(\text{CNCH}_3)_4\text{Fe}(\text{CN})_2]$ trans- α -Form	$[(\text{CNCH}_3)_4\text{Fe}(\text{CN})_2]$ cis (?)- β -Form	$[\text{Fe}(\text{CNCH}_3)_4](\text{CN})_2$ γ -Form = β -Form HÖLZL's
CHCl_3	Löslich, gelbe platte Kristalle	Zuerst löslich, nach der Fällung praktisch unlöslich	Zuerst löslich, nach der Kristallisation unlöslich
H_2O	Langsam löslich, Nadeln + $2\text{H}_2\text{O}$	Gut löslich, Nadeln + $6\text{H}_2\text{O}$	Gut löslich
FeCl_3	Reine Blutrotfärbung ohne blau	Rotfärbung	Keine Färbung (!)
HgCl_2	Krist. Niederschlag (Rosetten)	Feine mikroskopische Nadeln	Angabe fehlt
$\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$	Gelber kristallisierter Niederschlag	Gelber kristallisierter Niederschlag	Angabe fehlt
CH_3J	$[\text{Fe}(\text{CNCH}_3)_6]\text{J}_2$	Keine Reaktion	Angabe fehlt
AgNO_3	Nach längerem Stehen in konzentrierter Lösung Anlag.-Verb. v. $[(\text{CNCH}_3)_6\text{Fe}] \cdot \text{AgNO}_3$	Auch aus verdünnter Lösung sofort kristal- lisiert. Niederschlag v. $[(\text{CNCH}_3)_6\text{Fe}] \cdot \text{AgNO}_3$	Auf 1 Mol Ester werden 2 Cyangruppen als AgCN gefällt
Leitfähigkeit	Nichtelektrolyt	Nichtelektrolyt	Elektrolyt
Koord.-Zahl des Eisens	6	6	4
Mol.-Gew.	Monomolekular	Monomolekular	Angabe fehlt

HARTLEY und HÖLZL hatten ihre Stoffe durch stundenlanges Kochen in verschiedenen Lösungsmitteln und bei höheren Temperaturen dargestellt. Unter diesen Umständen ist die Möglichkeit einer Umlagerung der Reaktionsprodukte nicht ausgeschlossen. Wir haben daher versucht, die Ester der Ferrocyanwasserstoffsäure unter möglichst milden Bedingungen zu gewinnen, und haben die Methode der Methylierung mit Diazomethan angewendet, die von JULIUS MEYER und seinen Mitarbeitern¹⁾ schon bei anderen anorganischen

¹⁾ JUL. MEYER u. W. HINKE, Z. anorg. u. allg. Chem. **204** (1932), 29;
JUL. MEYER u. G. SCHRAMM, Z. anorg. u. allg. Chem. **206** (1932), 24; JUL.
MEYER u. W. SPORMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. **228** (1936), 341.

Säuren mit Erfolg durchgeführt worden ist. Das Diazomethan, das nach dem Verfahren von F. ARNDT und J. AMENDE¹⁾ dargestellt wurde, ist in Äther löslich und unter diesen Umständen ungefährlich. Da die in der Arbeit von JUL. MEYER und G. SCHRAMM auftretende Komplikation der gleichzeitigen Bildung von Äthylester durch unmittelbare Einwirkung der Säure auf den Äther hier nicht gegeben war, so konnte die ätherische Lösung des Diazomethans unmittelbar mit der Suspension des Ätherates der Ferrocyanwasserstoffsäure zur Umsetzung gebracht werden. Der Verbrauch an Diazomethan überstieg immer etwas die zur Bildung des Tetramethyl-ferrocyanidesters erforderliche Menge.

Das nach lebhafter Umsetzung bei Zimmertemperatur erhaltene Rohprodukt wurde nach zwei verschiedenen Verfahren weiter verarbeitet. Beim ersten Verfahren wurde die Trennung der einzelnen Bestandteile durch Extraktion mit Chloroform durchgeführt. Beim zweiten wurde das Reaktionsprodukt des Diazomethans mit der Ferrocyanwasserstoffsäure 3—4 Stunden auf 140° erwärmt, um festzustellen, ob unter diesen Bedingungen irgendwelche Umlagerungen eintreten. Diese Vermutung wurde bestätigt durch die Tatsache, daß ein Stoff, der beim ersten Verfahren erhalten war, beim zweiten nicht mehr aufgefunden wurde. Sonst sind die erhaltenen Produkte die gleichen wie beim ersten Verfahren.

Bei der Einwirkung von Diazomethan auf Ferrocyanwasserstoffsäure entstehen drei Stoffe, die sich durch ihre Löslichkeit in Chloroform unterscheiden. Der eine Stoff ist mit der HARTLEY'schen α -Form identisch. Die beiden anderen Reaktionsprodukte zeigen aber in ihrem chemischen Verhalten wesentliche Unterschiede sowohl von der HARTLEY'schen β - als auch der HÖLZL'schen γ -Form. Wir wollen unsere Stoffe als *a*-, *b*- und *c*-Stoff bezeichnen. Der *a*-Stoff ist ein lockeres weißes Pulver, das außerordentlich hygroskopisch ist. Es ist löslich in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol, unlöslich in Chloroform, Aceton und Äther. In wäßriger Lösung zersetzt es sich nach wenigen Tagen unter Abscheidung von blauen Flocken; auch an der Luft wird es bald blau. Die Eisenbestimmungen schwankten zwischen 19,7 und 20,1% Eisen, während der Tetramethylester der Ferrocyanwasserstoffsäure 20,52% Eisen verlangt. Wahrscheinlich ist der etwas zu geringe Eisengehalt auf die starke Hygroskopizität zurückzuführen. Die Verbindung besitzt mindestens eine Cyangruppe in ionisierbarer Form.

¹⁾ F. ARNDT u. J. AMENDE, Z. angew. Chemie 43 (1930), 444.

Der *b*-Stoff ist ein gelblich weißes Pulver, das in seinen sämtlichen Eigenschaften mit der HARTLEY'schen α -Modifikation identisch ist. Die Eisenbestimmungen weisen gute Übereinstimmung mit den für $[(\text{CH}_3\text{NC})_4\text{Fe}(\text{CN})_2]$ berechneten Werten auf. Die nach längerem Stehen stattfindende Umlagerung ist daran erkenntlich, daß der Stoff nicht mehr völlig in Lösung zu bringen ist und mit Salpetersäure einen mikrokristallinischen Niederschlag gibt. Der frisch gefällte *b*-Stoff zeigt diese Fällung selbst dann nicht, wenn man seine mit Salpetersäure versetzte Lösung 48 Stunden stehen läßt.

Im *c*-Stoff liegt wahrscheinlich gar keine einheitliche Substanz vor. Dafür sprechen seine schlechte Kristallisierbarkeit und die schwankenden Eisenwerte. Getrocknet stellt er ein bräunlich gelbes Pulver dar, das in Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol und Chloroform sehr schwer löslich, in Äther und Aceton unlöslich ist.

Allen drei Stoffen gemeinsam ist das Auftreten von intensivem Isonitrilgeruch, sowohl in trockenem Zustand als auch beim Versetzen ihrer wässrigen Lösungen mit Natronlauge, sowie die charakteristischen Färbungen mit Ferrichlorid. In Tabelle 3 ist das chemische Verhalten der drei Stoffe wiedergegeben.

Tabelle 3

	Körper <i>a</i>	Körper <i>b</i> = α -trans-Form	Körper <i>c</i>
H_2O	Hygroskopisch	Leicht löslich; mikroskopische Kristalle	Leicht löslich
CHCl_3	Unlöslich	Leicht lösliche Kristalle + 4CHCl_3	Zerfließlich
FeCl_3	Blauviolettfärbung	Reine Blutrotfärbung	Reine Rotfärbung
AgNO_3 in HNO_3 -saurer Lösung	Flockig, bläulich-weißer Niederschlag $\text{AgCN} + \text{Anlagerungsverbindung}$	Kein Niederschlag. Beim Erhitzen Opaleszenz	Sofort flockig weißer Niederschlag, Anlagerungsverbindung
HNO_3 in starker Konzentration	Sofort mikrokristalliner Niederschlag. Feine kurze Nadeln	Frisch dargestellt, kein Niederschlag. Nach längerem Stehen im Exsikkator langsam Niederschlag aus kurzen, dicken Nadeln und Prismen (mikroskopisch)	Langsam kurze, derbe Nadeln. Häufig Rosetten, die bei <i>a</i> selten sind
NaOH in wässriger Lösung	Isonitrilgeruch	Isonitrilgeruch	Isonitrilgeruch

Zur Feststellung, ob die Methylgruppen an dem Cyanrest in der Nitril- oder Isonitrilform gebunden sind, wurden einige N-Methyl-

bestimmungen durchgeführt, die auf die Anwesenheit von Isonitril hinwiesen, wofür auch der intensive Isonitrilgeruch sprach.

Bei der Durchführung der Versuche gingen wir von Ferrocyanwasserstoffsäure aus, die aus Kaliumferrocyanid und konzentrierter Salzsäure dargestellt und als Ätherat ausgefällt wurde. Beim Erhitzen des Ätherates im Wasserstoffstrom auf 80° geht der gesamte Äther weg und es bleibt die reine, farblose Ferrocyanwasserstoffsäure zurück, die nach dem mikroanalytischen Verfahren von JULIUS MEYER und KARL HOEHNE¹⁾ einen Gehalt von 25,73% Eisen besaß, während sich 25,86% Eisen berechnen.

Das Diazomethan wurde nach dem Verfahren von F. ARNDT und J. AMENDE²⁾ dargestellt und in Äther aufgefangen.

Die bei 80° im Wasserstoffstrom vom Äther befreite und getrocknete Ferrocyanwasserstoffsäure reagiert mit Diazomethanlösung nur langsam, so daß auch nach 8 Tagen die Stickstoffentwicklung noch nicht aufgehört hatte. Wir haben deshalb unmittelbar das Ätherat selbst verwendet, dessen Äthergehalt allerdings nicht ganz konstant ist. Wurde das in Äther aufgeschwemmte Ätherat der Ferrocyanwasserstoffsäure mit Diazomethanlösung versetzt, so erfolgte sofort stürmische Stickstoffentwicklung und Erwärmung, und das Ätherat färbte sich gelblich. Nach 24 Stunden war die Umsetzung bei Zimmertemperatur beendet und keine N₂-Entwicklung mehr zu bemerken. Um das Entweichen des giftigen Diazomethans zu verhindern, haben wir eine von O. RAMPOLDT³⁾ entworfene Apparatur verwendet, die bei konstanter Äthermenge im Reaktionsgefäß ein völlig gefahrloses Arbeiten mit Diazomethan gewährleistet. Das Diazomethan wird hier nicht mehr mit Äther überdestilliert, sondern es wird als Trägergas Stickstoff verwendet.

45 g Ätherat wurden mit etwa 26 g Diazomethan versetzt und ergaben etwa 50 g bei 40° im Vakuum getrockneten Rohester, der wahrscheinlich noch etwas durch Äther, Polymethylene und dergl. verunreinigt ist. Der Verbrauch an Diazomethan überschreitet immer etwa die zur Bildung des Tetramethylesters erforderliche Menge.

Darstellung des Stoffes a. 20 g des Rohesters werden in 150 cm³ Chloroform aufgelöst und der Rückstand abgesaugt. Der Rückstand wird mehrere Male mit heißem Chloroform ausgewaschen und im Vakuum bei Zimmertemperatur getrocknet. Im Filtrate be-

¹⁾ JUL. MEYER u. K. HOEHNE, Mikrochem. Ber. 16 (1934), 187.

²⁾ FR. ARNDT u. J. AMENDE, Z. angew. Chemie 43 (1930), 444.

³⁾ O. RAMPOLDT, vgl. die demnächst folgende Veröffentlichung.

finden sich die Stoffe *b* und *c*. Der getrocknete Rückstand, der nicht ganz farblos ist, sondern einen blauen Schein aufweist, wird in 50 cm³ heißem Äthylalkohol abs. aufgelöst, von den ausfallenden blauen Flocken abfiltriert und mit 20 cm³ absolutem Äther gefällt. Der jetzt rein weiße Niederschlag wird noch einmal aus heißem Äthylalkohol umkristallisiert. Die Ausbeute betrug 1,8 g = 9% des Rohesters.

Der Eisengehalt dieses Stoffes betrug 19,77 und 20,14% Fe und sein Kohlenstoffgehalt 38,16 und 38,77% C. Ein Monohydrat des Tetramethylesters $[(\text{CNCH}_3)_4\text{Fe}(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ enthält 19,35% Fe und 41,38% C, während die Aquoverbindung $[(\text{CNCH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Fe}(\text{CN})_2]$ 22,43% Fe und 38,55% C besitzt.

Diese Verbindung tritt mitunter aus noch nicht geklärten Gründen gar nicht auf. Wahrscheinlich wird ihre Bildung durch Feuchtigkeit begünstigt; denn sie konnte nicht erhalten werden, wenn man den Rohester 3—4 Stunden im Vakuum trocknete und dann, wie oben, weiter behandelte.

Darstellung des Stoffes *b* (HARTLEY's α -Modifikation). Die oben erhaltene Chloroformlösung wird unter Eiskochsalzkühlung tropfenweise mit absolutem Äther versetzt. Dabei fallen zuerst einige bräunliche Flocken aus, die abfiltriert werden. Die klare goldgelbe Lösung wird unter Kühlung weiter mit Äther versetzt, bis ein weißer kristalliner Niederschlag ausfällt. Nun wird langsam noch so lange Äther zugefügt, bis sich am Boden des Gefäßes eine ölige Schmier zu bilden anfängt, aus der keine Kristalle mehr erhalten werden können. Der kristalline Niederschlag wird abgesaugt, im Filtrat befindet sich Stoff *c*. Der Niederschlag wird bei Zimmertemperatur im Vakuum getrocknet und noch einmal aus Chloroform mit Äther umgefällt. Man kann auch bei Zimmertemperatur den Stoff *b* aus der Chloroformlösung langsam auskristallisieren lassen und erhält so prachtvolle, zitronengelbe, durchsichtige, rechteckige Tafeln, deren Kanten bis zu 2 cm lang sind. Diese Kristalle sind chloroformhaltig, geben dieses an der Luft bald ab und zerfallen in ein amorphes gelbes Pulver. Aus diesem Grunde war eine röntgenographische Auswertung der Kristalle bisher nicht möglich. Ausbeute 5—6 g = 25% des Rohproduktes. Bei der Analyse ergab dieser Stoff 20,35, 20,41 und 20,46% Fe, während sich für $[(\text{CNCH}_3)_4\text{Fe}(\text{CN})_2]$ 20,53% berechnen.

Das frisch gefällte Kristallpulver enthält 4 Moleküle Kristallchloroform; denn beim Erhitzen auf 60° verliert es soviel an Gewicht, wie 3,96 und 3,91 Mol CHCl_3 entsprechen. Unser *b*-Stoff

entspricht in seinen Reaktionen (vgl. Tabellen 2 und 3) vollständig der HARTLEY'schen α -Form und ist daher ein Tetramethylester der Ferrocyanwasserstoffsäure.

Darstellung des Stoffes *c*. Das Filtrat mit der öligen Schicht des Stoffes *b* wird im Vakuum eingedampft und bei 40—50° getrocknet.

Eine Reinigung des Stoffes durch Wiederauflösen in Chloroform usw. erwies sich als unmöglich, da dann keine kristallisierten Stoffe, sondern nur braune, ölige Schmieren erhalten wurden. Der Rohstoff *c* wurde in Wasser, Äthylalkohol und Methylalkohol gelöst, ergab aus Wasser mikroskopisch kleine Nadeln, aus Methylalkohol einige bis 2 mm lange Kristalle, die jedoch nach 4—5 Tagen unter ihrer Mutterlauge milchig weiß und undurchsichtig wurden, ohne weiter zu wachsen. Zur Reinigung wurde die methylalkoholische Lösung des Stoffes *c* zuerst mit etwas Aceton versetzt und dann unter Eiskochsalzkühlung langsam Äther zugegeben. Von den in Flocken ausfallenden, braunen Verunreinigungen wurde abfiltriert. Doch ist auch dieses Darstellungsverfahren nicht in größerem Umfange anwendbar, da einerseits beim Reinigen sehr große Verluste eintreten, andererseits der Stoff auf Zusatz von Äther stark zur Bildung von Emulsionen und Schmieren neigt. Wahrscheinlich liegt überhaupt keine einheitliche Substanz vor. Möglicherweise stellt die ölige Schmiere die unter Einfluß von Methylalkohol auf $\beta[\text{Fe}(\text{CNCH}_3)_4 \cdot (\text{CN})_2]$ entstandene Hexamethyl-isonitril-ferrocyanwasserstoffbase dar, die auch von HARTLEY und HÖLZL als unbeständig und leicht zerfließlich beschrieben wird. Die Ausbeute an Rohstoff *c* war 11 g = 55%.

Die Analyse ergab 19,63% Eisen und 19,41% Eisen, während sich für $[(\text{CNCH}_3)_4\text{Fe}(\text{CN})_2]$ 20,53% Fe berechnen.

Untersuchung der nach Erhitzung auf 140° auftretenden Reaktionsprodukte des Rohesters. Es wurde nun untersucht, ob bei der thermischen Zersetzung im Vakuum bei 140° andere Produkte als die bisher erhaltenen auftreten, d. h. ob unter diesen Bedingungen eine Identität des Reaktionsverlaufes mit der HARTLEY'schen oder HÖLZL'schen Untersuchung erzielt werden kann. Es zeigte sich indessen eine weitgehende Übereinstimmung mit den Reaktionsprodukten unseres zuerst beschriebenen Verfahrens, nur daß Stoff *a* nach der thermischen Zersetzung nicht mehr aufgefunden wurde.

30 g des Reaktionsproduktes aus Ferrocyanwasserstoffsäure und Diazomethan wurden 3 Stunden lang in einem Schliffkolben im

Vakuum in einem Glycerinbad auf 140° erhitzt. Das zuerst gelblich weiße Pulver färbte sich während dieser Zeit bräunlich, doch waren weder Gasentwicklung noch Anzeichen sonstiger Zersetzung zu bemerken. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsprodukt in 200 cm³ Chloroform von 50° aufgelöst. Es blieben diesmal nur einige flockige Verunreinigungen, die abfiltriert wurden, jedoch war die Lösung dunkelbraun geworden und zeichnete sich durch schlechte Filtrierbarkeit aus. Kochen mit Tierkohle war ohne Wirkung. Wie oben wurde unter Kühlung mit Äther versetzt. Es bildete sich wieder zuerst ein kristallinischer Niederschlag und bei stärkerem Ätherzusatz eine ölige Schicht. Der kristalline Niederschlag erwies sich nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Chloroform als identisch mit dem Stoffe *b* und war also die α -Form des Tetramethylesters der Ferrocyanwasserstoffsäure. Die ölige Schicht zeigte dasselbe Verhalten wie Stoff *c*. Die Ausbeuten sind ungefähr die gleichen.

Umlagerungsprodukt des Stoffes *b*. Im Anschluß an die Beschreibung der drei erhaltenen Stoffe sei noch erwähnt, daß wahrscheinlich noch ein vierter auftritt, der vielleicht mit der HARTLEY-schen β -Form des Tetramethylesters identisch ist. Dieser Stoff wird beim Umkristallisieren des frisch gefällten Stoffes *b* aus Chloroform als unlöslicher Rückstand erhalten. In Anbetracht der sehr geringen Ausbeute konnten nur einige Reaktionen des Stoffes untersucht werden. Er gab mit Ferrichlorid eine blauviolette Färbung und wurde durch Silbernitrat scheinbar quantitativ gefällt. Denn wenn man eine wäßrige Lösung des Stoffes *b* mit einer Beimischung des Umlagerungsproduktes mit Silbernitrat versetzt, fällt sofort ein weißer Niederschlag. Wird nun Ferrichlorid zugesetzt, so zeigt sich wieder die völlig reine Rotfärbung, die für den Stoff *b* charakteristisch ist. Mit Salpetersäure tritt in wäßriger Lösung sofort ein kristallinischer Niederschlag auf, der unter dem Mikroskop dem Ammonium-magnesium-phosphat-Niederschlag sehr ähnlich ist. Der frisch gefällte Stoff *b* zeigt diese Eigenschaft nicht. Derselbe Stoff läßt sich auch erhalten als unlöslicher Rückstand beim Wiederauflösen des Stoffes *b* in Chloroform, nachdem man ihn etwa 2 Monate im Exsikkator aufbewahrt hat. Die wäßrige Lösung des Stoffes *b* zeigt auch in diesem Falle mit Ferrichlorid neben der reinen Rotfärbung einen deutlichen Stich ins Blaue, der auf Zusatz von Silbernitrat sofort verschwindet.

Bestimmung der Art der CN-Bindung in den erhaltenen Produkten. Es wurden sodann Versuche angestellt, um zu er-

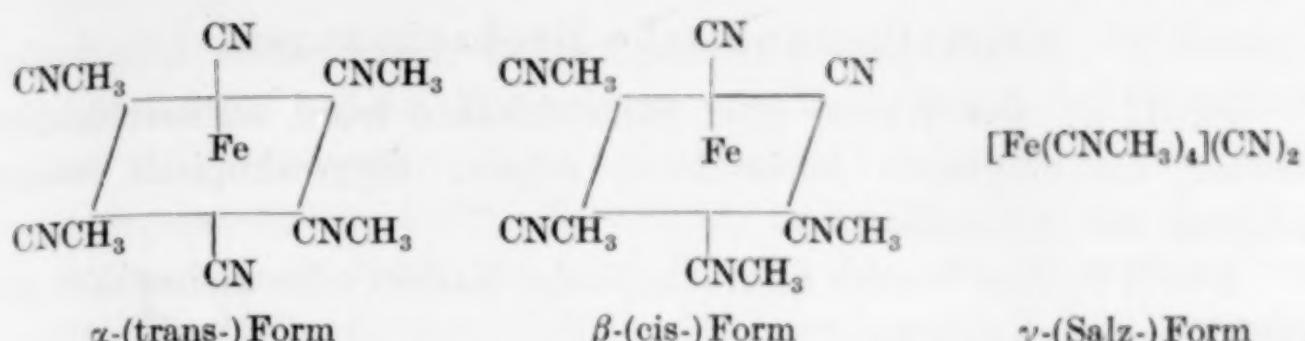
kennen, ob die gefundenen Stoffe die Cyangruppen nur im Komplex oder auch außerhalb desselben in ionisierbarer Form enthalten. Wenn Cyangruppen in der äußersten Sphäre enthalten sind, muß mit Silbernitrat ein Niederschlag von AgCN entstehen. Damit scheidet von vornherein aus, daß beim Stoff *b* Cyangruppen außerhalb des Komplexes vorhanden sind, da diese Verbindung erst nach sehr langem Stehen mit Silbernitrat eine kristalline Anlagerungsverbindung, aber kein Cyansilber bildet. Auch dieses Verhalten spricht für die Formel $[(\text{CNCN}_3)_4\text{Fe}(\text{CN})_2]$. Dagegen geben die Stoffe *a* und *c* in wäßriger Lösung mit Silbernitrat sofort flockige Niederschläge, die dem Cyansilber sehr ähnlich sehen. Um festzustellen, ob es sich hier wirklich um reines Cyansilber oder um Anlagerungsverbindungen handelt, wurden die Niederschläge mit Silbernitrat qualitativ auf Eisen und Blausäure, ferner die reinen Verbindungen *a*, *b* und *c* qualitativ auf Blausäure untersucht. Die Silberniederschläge wurden mit konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht, der Rückstand mit Wasser verdünnt und mit Ferrocyankaliumlösung versetzt. Beide Male bildete sich ein deutlicher Niederschlag von Berlinerblau. Zur Prüfung auf Cyan wurde mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, etwas Ferrosulfat- und Ferrichloridlösung zugegeben und dann erwärmt. Es zeigte sich, daß nur bei Stoff *a* Berlinerblau auftrat. Es ist also der Silbernitratniederschlag von Stoff *a* als ein Gemisch von Silbercyanid und einer Anlagerungsverbindung des Stoffes *a* mit AgNO_3 zu betrachten, während bei Stoff *c* eine reine Anlagerungsverbindung und kein Cyansilber vorliegt. Zur Kontrolle wurden die wäßrigen Lösungen aller drei Stoffe mit Natronlauge alkalisch gemacht, Ferro- und Ferrisalzlösung hinzugegeben, angesäuert und erwärmt. Nur bei Stoff *a* trat ein Niederschlag von Berlinerblau auf, der bei starker Verdünnung in der blau gefärbten Lösung deutlich als Flocken zu erkennen war. Damit ist also bestätigt, daß nur Stoff *a* Cyangruppen in der äußersten Sphäre gebunden enthält.

Die chemischen und sonstigen Unterschiede der von uns aufgefundenen Methylester sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

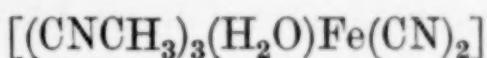
Die von HARTLEY und HÖLZL aufgefundenen 3 isomeren Tetramethylester der Ferrocyanwasserstoffsäure lassen sich nach GLASTONE¹⁾ und HÖLZL²⁾ durch folgende Strukturbilder wiedergeben:

¹⁾ S. GLASTONE, Journ. chem. Soc. London 1930, 321.

²⁾ F. HÖLZL, Wien. Monatshefte 48 (1927), 71.



GLASSTONE will in der α -Form HARTLEY's auf Grund der leichteren Anlagerung von Methyljodid die reaktionsfähigere *cis*-Form erblicken. Wahrscheinlicher aber ist wohl HÖLZL's Auffassung, der der α -Form die gegen Wasser und Chloroform beständige *trans*-Form zuschreibt. Die *cis*-Form hält er für so unbeständig, daß sie in Chloroform schnell in die Salzform mit 4-zähligem Eisen unter Austritt von 2 Cyangruppen aus dem Komplex in die äußere Sphäre übergeht. Bei Gegenwart von Feuchtigkeit soll dagegen die auch von ihm beschriebene Verbindung



gebildet werden.

Was nun die Konstitution der von uns erhaltenen Stoffe anbelangt, so nehmen wir für den Stoff *b*, der mit der HARTLEY'schen α -Form identisch ist, die HÖLZL'sche Auffassung an, daß hier die trans-Form mit 6-zähligem Eisen vorliegt. Der Verbindung kommt also die Formel $[\text{Fe}(\text{CNCH}_3)_4(\text{CN})_2]$ zu. Der durch Umlagerung bei längerem Aufbewahren dieser α -Form auftretende Stoff ist dann wohl mit der HARTLEY'schen β -Form identisch.

Die Verbindung *a* besitzt in der äußeren Zone Cyanionen; aber ihr sonstiges Verhalten weicht von der HÖLZL'schen Elektrolytform ab. Ihre Bildung scheint durch Feuchtigkeit begünstigt zu werden. Es ist daher wohl denkbar, daß eine Cyangruppe durch ein Molekül Wasser herausgedrängt ist. Wir schreiben dieser Verbindung daher die Formel $[(\text{CNCH}_3)_4\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{CN})]\text{CN}$ zu.

Was den Stoff *c* anbelangt, so ist er aller Wahrscheinlichkeit nach ein Gemenge von Salzen teilweise methylierter Ferrocyanwasserstoffsäuren mit einer Hexamethylisonitril-ferrocyanwasserstoff-base. Die schlechten Übereinstimmungen der Analysen untereinander sind dann auf einen wechselnden Gehalt an freier Base $[\text{Fe}(\text{CNCH}_3)_6] \cdot (\text{OH})_2$ und teilweise veresterter Säure zurückzuführen.

Herr Dozent Dr. ALFRED NEUHAUS hat freundlicherweise die von uns erhaltenen Verbindungen kristallographisch untersucht.

Kristallographische Beobachtungen

Stoff *a*: Aus Wasser über Schwefelsäure feine, schwertförmige Nadeln, die diagonale Auslöschung zeigen. Hygroskopisch, wenig Neigung zur Kristallisation.

Stoff *b*: Aus Wasser mikroskopische Nadeln oder kleine isotrope würfelförmige Kristalle.

Aus Chloroform gelbe rechteckige Tafeln, die starke Doppelbrechung zeigen. Optisch negativ, 2-achsig, mittelgroßer Achsenwinkel. Auslöschung in der Tafelebene gerade.

Stoff *c*: Wenig Neigung zur Kristallisation (H_2O , $CHCl_3$, CH_3COH u. a.). Aus Wasser mikroskopische, zersetzbare, doppelbrechende Kristalle.

Nitrat von Stoff *a*: Aus Wasser langäulige Kristalle, Querschnitt etwa quadratisch. Doppelbrechend, gerade Auslöschung. Der große Brechungsexponent liegt in der Nadelrichtung.

Nitrat von Stoff *c*: Dem Nitrat von Körper *a* sehr ähnlich. Ebenfalls säulige Nadeln, auch hier γ in der Längsrichtung. Schwache Doppelbrechung, gerade Auslöschung.

Bei Zusatz von Salpetersäure zu der gealterten α -Form fallen zuerst in der Hauptsache lange Nadeln, eine kleinere Fraktion gedrungener Prismen und bei weiterem Verdunsten von Wasser würfelförmige Kristalle aus, die sich unter dem Mikroskop als isotrop beweisen.

Die doppelbrechenden Nadeln stellen wohl das Nitrat eines Umlagerungsproduktes dar, die würfelförmigen Kristalle wahrscheinlich den Körper *b*. Die Prismen zeigen eine sehr schwache Doppelbrechung, die allem Anschein nach als Spannungsdoppelbrechung zu deuten ist. Es wäre also gut denkbar, daß diese Spannungerscheinung mit einer Umwandlung der trans- α -Form in die HARTLEY'sche cis- β -Form zusammenhängt, so daß es nahe liegt, in den Prismen die HARTLEY'sche β -Form zu sehen.

II. Ester der Ferricyanwasserstoffsäure.

Die bisherigen Versuche, Ester der Ferricyanwasserstoffsäure herzustellen, sind ohne Erfolg geblieben, was wohl auf die große Empfindlichkeit der Säure und ihrer Verbindungen gegen Temperaturerhöhungen zurückzuführen ist. BOLSER und RICHARDSON¹⁾ versuchten, den Äthylester durch Erhitzen von Silberferricyanid mit

¹⁾ C. E. BOLSER u. L. B. RICHARDSON, Journ. Am. chem. Soc. **35** (1913), 381.

Äthyljodid herzustellen, hatten jedoch keinen Erfolg. HARTLEY¹⁾ gelang es 1912 bei der Einwirkung von Methyljodid auf Silberferricyanid im geschlossenen Rohr bei 95° zwei Verbindungen der Ferricyanwasserstoffsäure $[(\text{CH}_3)_6\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{J}_6$ und $[(\text{CH}_3)_6\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{J}_2 \cdot 4\text{AgJ}$ zu fassen. Auch GUILLEMARDS²⁾ konnte bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Silberferricyanid keine Abkömmlinge der Ferricyanwasserstoffsäure erhalten. Wir haben daher, um irgendwelche Veränderungen der Ferricyanwasserstoffverbindung durch höhere Temperaturen zu vermeiden, wiederum Diazomethan und Diazoäthan auf Ferricyanwasserstoffsäure einwirken lassen, da diese Reaktionen bei tiefer Temperatur durchgeführt werden, nachdem eine Reihe von Veresterungsversuchen, wie Einwirkung von Methyljodid, Brombenzol, Naphthylbromid auf Silberferricyanid in verschiedenen Lösungsmitteln, oder Einwirkung von Methyl- oder Äthylalkohol auf Ferricyanwasserstoffsäure in Gegenwart von Chlorwasserstoff usw. zu keinem Ergebnis geführt hatte.

Die sehr zersetzbare Ferricyanwasserstoffsäure reagiert in Form ihres Ätherates mit einer ätherischen Lösung von Diazomethan unter starker Stickstoffentwicklung und unter Bildung eines gelben Stoffes, der sich aber schon grün färbte, bevor die zur vollständigen Methylierung der Säure zugesetzte Menge Diazomethan aufgebraucht war. Dieser grüne Stoff reagierte nicht mehr mit dem Alkylierungsmittel. Diese Beobachtung spricht dafür, daß bei der Veresterung wahrscheinlich zwei Verbindungen entstehen. Der grüne Stoff wurde auch dann beobachtet, wenn nur die zur Überführung der Säure in den gelben Stoff nötige Menge ätherischer Diazomethanolösung zugegeben wurde. Er konnte nur aus der gelben Verbindung hervorgegangen sein und stellte somit kein weiteres Methylierungsprodukt der Säure dar.

Die gelbe isonitrilhaltige Verbindung hat die Eigenschaft, sich mit Ferrichlorid in wäßriger Lösung braun zu färben. Sie gibt also die typische Reaktion des $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Komplexes. Wenn man eine Hydrolyse des Esters annimmt, die u. a. BURROWS und TURNER³⁾ bei dem Äthylester der Nitroprussidwasserstoffsäure auf Grund von Molekulgewichtsbestimmungen in wäßriger Lösung für möglich halten:



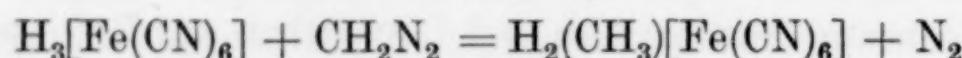
so könnte man die Braunfärbung durch die bei der Hydrolyse entstandene Ferricyanwasserstoffsäure erklären. Unsere Versuche, die

¹⁾ E. G. I. HARTLEY, Journ. chem. Soc. London **101** (1912), 705.

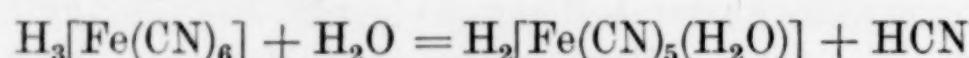
²⁾ H. GUILLEMARDS, Compt. rend. **144** (1907), 326.

³⁾ G. I. BURROWS u. E. E. TURNER, Journ. chem. Soc. **119** (1921), 1452.

Zusammensetzung des gelben Stoffes analytisch zu ermitteln, scheiterten an seiner großen Zersetzung. Eine Aufklärung brachte erst die Beobachtung, daß dieser Stoff mit Silbernitrat in wäßriger und in methylalkoholischer Lösung einen dunkelbraunen, schwer filtrierbaren Niederschlag bildete, dem die Formel $\text{Ag}_2\text{Fe}(\text{CN})_6\text{CH}_3$ zukommt, und der sich von einer Säure $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CN})_6\text{CH}_3$ ableitet. Die Umsetzung der Ferricyanwasserstoffsäure mit Diazomethan erfolgt demnach nur teilweise und wird durch die Gleichung:



wiedergegeben. Da der Stoff sehr leicht Isonitril abspaltet, so könnte er auch als eine Isonitrilprussiverbindung $\text{H}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{CNCH}_3)]$ betrachtet werden. IMORI¹⁾ nimmt an, daß sich die Ferricyanwasserstoffsäure unter bestimmten Versuchsbedingungen in kleinem Umfange nach der Gleichung



unter Bildung freier Cyanwasserstoffsäure und Aquoprussisäure hydrolysiert. Ob die freie Cyanwasserstoffsäure mit Diazomethan unter Bildung von Isonitril reagiert, entsprechend der Tautomerie $\text{HCN} \rightleftharpoons \text{HNC}$, ist noch ungewiß. Entsteht aber Isonitril, dann ist die Bildung der Isonitrilprussisäure verständlich:



BRUNNER²⁾ vermutet unter gewissen Versuchsbedingungen auch das Auftreten eines Isonitrilprussonatriums $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NC})] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Auch die Cobaltcyanwasserstoffsäure ist einer solchen teilweisen Veresterung zugänglich und HÖLZL³⁾ erhielt z. B. das Pyridinsalz der Säure $\text{H}_2[\text{Co}(\text{CN})_5(\text{CNCH}_3)]$.

Es war von Interesse festzustellen, ob der Verbindung $\text{H}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{CNCH}_3)]$ die Eigenschaften einer typischen Säure zu kommen. Dabei zeigte sich aber, daß sie mit Alkali-, Erdalkali- und organischen Basen keine Verbindungen eingeht, was wohl dadurch zu erklären ist, daß sie gegen starke Alkalien außerordentlich empfindlich ist. Sie ist fähig nur mit solchen Metallen Verbindungen einzugehen, die im Wasser unlöslich sind. So bildet sie sehr beständige Salze mit Silber, Kupfer, Nickel, Cadmium, Zink und Uranyl. Diese Verbindungen sind sehr beständig gegen Lauge. Sie zersetzen sich damit erst beim Erwärmen unter Isonitrilabspaltung.

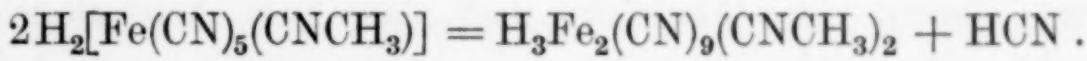
¹⁾ S. IMORI, Z. anorg. u. allg. Chem. 167 (1927), 145.

²⁾ R. BRUNNER, Z. anorg. u. allg. Chem. 190 (1930), 384.

³⁾ F. HÖLZL u. Mitarbeiter, Wien. Monatshefte 53/54 (1929), 237.

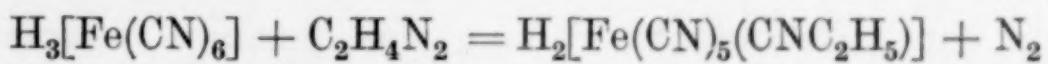
Sie fallen als amorphe, schwer filtrierbare Niederschläge aus und adsorbieren Wasser, das sie, mit Ausnahme des Silbersalzes, sehr festhalten und beim Erhitzen nur zum Teil abgeben. Diese Eigenschaft zeigen auch andere Salze der Cyanometallsäuren mit Schwermetallen, z. B. das von PETERS¹⁾ dargestellte Nickelsalz der Nitroprussidwasserstoffsäure $\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Nach Ersatz eines Wasserstoffatoms durch eine Methylgruppe bzw. durch den Übergang in die Isonitrilprussikäure ist die Ferricyanwasserstoffsäure so labil geworden, daß sie sich bald nach ihrer Veresterung wieder zersetzt. Aus ihrem Zersetzungprodukte konnte eine in Methylalkohol und in Wasser lösliche grüne Verbindung erhalten werden, die nach Blausäure roch, gegen Lackmus sauer reagierte und ein Silbersalz von der Formel $\text{Ag}_3\text{Fe}_2(\text{CN})_9(\text{CNCH}_3)_2$ lieferte. Die zugrunde liegende Säure entsteht aus dem Monomethylester der Ferricyanwasserstoffsäure, indem aus 2 Molekülen Ester ein Molekül Cyanwasserstoff austritt:



Diese Verbindung dürfte wohl als eine zweikernige Eisenkomplexverbindung mit einer Cyanogruppe als Brücke zu betrachten sein. Eine analoge Verbindung hat HÖLZL²⁾ bei der Propylierung der Kobaltcyanwasserstoffsäure erhalten. Er schreibt ihr die Zusammensetzung $\text{H}_3\text{Co}_2(\text{CN})_9(\text{C}_3\text{H}_7\text{NC})_2$ zu, und nimmt ebenfalls zwischen den beiden Metallatomen eine Cyanobrücke an.

Während der Methylester der Ferricyanwasserstoffsäure sehr leicht unter Cyanwasserstoffabspaltung in die Verbindung $\text{H}_3\text{Fe}_2(\text{CN})_9(\text{CNCH}_3)_2$ übergeht, zeichnet sich der entsprechende Äthylester unter Äther durch größere Beständigkeit aus. Entsprechend der Zusammensetzung seines Silbersalzes kommt ihm die Formel $\text{H}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{CNC}_2\text{H}_5)]$ zu. Die Einwirkung des Diazoäthans auf die Ferricyanwasserstoffsäure kann durch die Gleichung:



wiedergegeben werden.

Wir haben die zur Veresterung notwendige Ferricyanwasserstoffsäure nach verschiedenen Verfahren dargestellt. Am besten hat sich die aus Bariumferricyanid mit Schwefelsäure gewonnene Säure zur Veresterung geeignet.

¹⁾ W. PETERS, Z. anorg. u. allg. Chem. 77 (1912), 161.

²⁾ F. HÖLZL u. Mitarbeiter, Wien. Monatsh. 53/54 (1929), 247.

Darstellung von Bariumferricyanid. Zu einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 66 g $K_3Fe(CN)_6$ wurde die konzentrierte wäßrige Lösung von 101 g $Ba(ClO_4)_2$ gegeben, wobei das gebildete Kaliumperchlorat zum größten Teile ausfiel. Die Ausscheidung wurde durch Zugabe von 20 cm³ Methylalkohol vervollständigt. Das Kaliumsalz wurde abfiltriert und die Lösung bei 25° im Vakuum eingeengt. Die dabei ausfallenden Kristalle von Bariumferricyanid wurden aus Wasser umkristallisiert und auf Eisen und Barium analysiert. Aus der mit wenig Salzsäure versetzten Lösung des Salzes wurde bei Zimmertemperatur das Barium als Sulfat ausgefällt, das Filtrat eingedampft, mit rauchender Schwefelsäure abgeraucht und dann das Eisen mit Ammoniak gefällt. Es wurden so 34,18 und 34,12% Ba, sowie 9,38 und 9,39% Fe gefunden. Das Salz $Ba_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 20H_2O$ enthält 34,46% Ba und 9,34% Fe. Diese Verbindung wurde bereits von KRAMER¹⁾ durch Oxydation von Bariumferrocyanid mit Chlor dargestellt.

Herr Dozent Dr. NEUHAUS hat das Salz kristallographisch untersucht. Die rotbraunen Kristalle sind optisch zweiachsig, trichroitisch. Der Habitus ist langäulig, mit stumpfrhombusförmigem Querschnitt. Innerhalb der Meßgenauigkeit tritt gerade Auslöschung auf sämtlichen Flächen der Längszone ein. In den Querschnitten zeigt sich symmetrische Auslöschung. Danach gehört der Kristall wahrscheinlich dem rhombischen System an. Über den Pleochroismus gilt: in der Längszone tief rotbraun, im Querschnitte, in der zur kurzen Ebene parallelen Ebene hell gelbbraun, in Richtung der langen Diagonale zitronengelb.

Zur Umsetzung mit Schwefelsäure wurde das aus $Ba_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 20H_2O$ nach 8-stündigem Trocknen im Vakuum bei 25° erhaltene Salz verwendet. 8 g wurden in 20 cm³ Methylalkohol gelöst und die auf – 10° gekühlte Lösung wurde mit einem Gemisch von 4 g 100%iger Schwefelsäure in 15 cm³ Methylalkohol von gleicher Temperatur bis zur vollständigen Fällung des Bariums versetzt. Das Bariumsulfat fiel dabei als gelatinöser Niederschlag aus. Die Lösung wurde dann durch Zentrifugieren und Dekantieren vom Bariumsulfat getrennt. Bei Zugabe von Äther zu der klaren methylalkoholischen Lösung schied sich die Ferricyanwasserstoffsäure als braunes Ätherat aus. Es gelang, die Ätherverbindung dann kristallisiert zu erhalten, wenn sie wiederholt mit Äther durchgeschüttelt und da-

¹⁾ KRAMER, Journ. f. Pharm. 15 (1829), 103.

durch von dem anhaftenden Alkohol befreit wurde. Meistens trat das Ätherat aber als Öl auf. Versuche, den Äthergehalt des Ätherates zu bestimmen, führten wegen seiner Unbeständigkeit nicht zum Ziel.

Die ätherische Diazomethanlösung wurde nach F. ARNDT und J. AMENDE¹⁾ bereitet.

Das aus 20 g Bariumferricyanid erhaltene Ätherat wurde sofort in 200 cm³ trocknem Äther suspendiert, auf — 15° abgekühlt und allmählich mit je 5—8 cm³ frisch herstellter Diazomethanlösung versetzt. Es trat sofort eine heftige Stickstoffentwicklung ein, die nach etwa 10 Minuten ziemlich beendet war. Dabei bildete sich ein sehr voluminöser gelber Stoff, der sich von dem Ätherat löste und nicht mehr mit Diazomethan reagierte. Diese gelbe Verbindung, der, wie spätere Untersuchungen zeigten, die Formel $H_2[Fe(CN)_5(CNCH_3)]$ zukommt, konnte nicht unmittelbar analysiert werden. Sie ist sehr zersetzblich und färbt sich unter Äther nach einigen Minuten grün. An der Luft riecht sie nach Blausäure. In Wasser, Methyl- und Äthylalkohol löst sie sich ebenso leicht wie Ferricyanwasserstoffsäure, und zwar in verdünnter Lösung mit gelber, in konzentrierter Lösung mit gelbgrüner Farbe. Ihre wäßrige Lösung reagierte sauer und gibt mit Ferrichlorid Braunfärbung. Mit Natronlauge entwickelt sich sofort Isonitril.

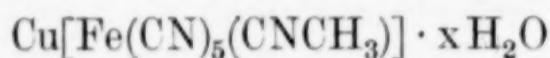
Unsere Versuche, diese Verbindung kristallisiert zu erhalten, waren ohne Erfolg. Beim Einengen der Lösungen im Vakuum bei 20° bildeten sich nur grüne Zersetzungprodukte dieser methylierten Säure. Bei Zugabe von Äther zu den alkoholischen Lösungen unter Kühlung schied sich diese gelbe Verbindung immer als Öl aus. Eine Reinigung des Stoffes war aber nicht möglich, und seine Zusammensetzung mußte daher aus seinen Salzen abgeleitet werden.

Silber-ferri-pentacyano-methylisonitril. Das in Äther aufgeschwemmte, frisch bereitete Umsetzungsprodukt der Ferricyanwasserstoffsäure mit Diazomethan wurde mit 60 cm³ Wasser versetzt. Zu dieser Lösung wurde so lange eine konzentrierte Lösung von Silbernitrat gegeben, bis die methylierte Säure vollständig als braunes Silbersalz ausgeschieden war. Das Silbersalz wurde abfiltriert und nach 3-tägigem Trocknen auf Ton analysiert. Dieses Silbersalz wurde mit rauchender Salpetersäure aufgeschlossen, das Silber als Chlorid und das Eisen als Oxyd bestimmt. Es fanden sich 12,49 und 12,53% Fe, sowie 48,70 und 48,86% Ag. Das Verhältnis

¹⁾ F. ARNDT u. J. AMENDE, Z. angew. Chemie 48 (1930), 444.

Fe:Ag berechnet sich daraus zu 1:2,01 und 1:2,02. Die Verbindung $\text{Ag}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{CNCH}_3)]$ enthält 12,62% Fe und 48,75% Ag.

Kupfer-ferri-pentaacyano-methylisonitril. Die frisch hergestellte wäßrige Lösung der methylierten Ferricyanwasserstoffsäure wurde mit einer konzentrierten Kupfersulfatlösung bis zur vollständigen Fällung versetzt. Dabei bildete sich das Kupfersalz als amorpher, schwarzer, schlecht filtrierbarer Niederschlag. Er ist in Wasser unlöslich und wird beim Kochen mit Natronlauge unter Abspaltung von Isonitril zersetzt. Bei der Fällung reißt die Kupferverbindung große Mengen von Wasser mit, die sie beim Trocknen und Erhitzen nur zum Teil wieder abgibt. Wir haben daher nach 3-tägigem Trocknen nur das Verhältnis der Eisen- und Kupfergehalte bestimmt. Es ergab sich ein Kupfergehalt von 14,50 und 14,61%, sowie ein Eisengehalt von 13,51 und 13,45%, woraus sich das Verhältnis Kupfer:Eisen wie 1:1,06 und 1:1,05 ergibt. Es liegt also mit sehr großer Wahrscheinlichkeit die Verbindung



vor.

In gleicher Weise haben wir noch einige andere Schwermetallsalze gewonnen und analysiert. Das Nickelsalz bildet einen ockerfarbenen amorphen Niederschlag; das Zinksalz ist ebenfalls ockerfarben. Das Verhältnis von Zink und Nickel zum Eisen ist sehr angenähert 1:1, so daß wir diesen Salzen die Formel

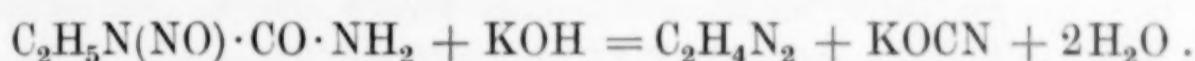
$\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{CNCH}_3)] \cdot x \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Zn}[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{CNCH}_3)] \cdot x \text{H}_2\text{O}$ zuschreiben.

Darstellung des Salzes $\text{Ag}_3\text{Fe}_2(\text{CN})_9(\text{CNCH}_3)_2$. Die bei der Methylierung der Ferricyanwasserstoffsäure erhaltene gelbe Verbindung geht nach kurzer Zeit in einen grünen Stoff über. Dieses grüne Zersetzungsprodukt löst sich fast vollständig in Methylalkohol mit dunkelgrüner Farbe auf. Aus der alkoholischen Lösung wurde beim Einengen im Vakuum bei 20° ein amorphes, grünes Pulver erhalten, das eisen- und isonitrilhaltig war. Beim Trocknen im Vakuum zersetzte es sich unter Abgabe von Cyanwasserstoff. Wegen seiner Unbeständigkeit konnte es nicht analysiert werden. Es war aber möglich, seine Silberverbindung der Analyse zu unterwerfen.

Der grüne, methylalkoholische Auszug wurde mit frisch herstellter methylalkoholischer Silbernitratlösung bis zum Verschwinden der grünen Farbe versetzt, wobei sich das dunkelbraune, amorphe Silbersalz als schwerer Niederschlag zu Boden setzte, der abgesaugt

und mit Methylalkohol gewaschen wurde. Die Analyse ergab: 15,09 und 14,81% Fe, sowie 43,30 und 43,22% Ag. Das Verhältnis von Fe:Ag berechnet sich daraus zu 2:2,98 und 2:3,09. Die Verbindung $\text{Ag}_3\text{Fe}_2(\text{CN})_9(\text{CNCH}_3)_2$ erfordert 14,87% Fe und 43,08% Ag.

Wir haben dann noch versucht, die Ferricyanwasserstoffsäure mit Hilfe von Diazoäthan zu äthylieren. Das Diazoäthan wurde aus Nitrosoäthylharnstoff und Kalilauge hergestellt. Die Versuchsanordnung war dieselbe wie bei der Diazomethangewinnung. Das Diazoäthan geht aber im Stickstoffstrom nicht so leicht wie das Diazomethan über, so daß die Destillation bei Umsatz von 30 g Nitrosoäthylharnstoff mit 90 cm³ Kalilauge erst nach 1 Stunde unterbrochen werden konnte. Die Einwirkung von Kalilauge auf Nitrosoäthylharnstoff wird wiedergegeben durch die Gleichung:



Zur Umsetzung mit Diazoäthan wurden 5 g des kristallisierten Ätherates der Ferricyanwasserstoffsäure verwendet. Es wurde unter Äther zerkleinert und bei -15° mit ätherischer Diazoäthanlösung gleicher Temperatur in Anteilen von 10 cm³ versetzt. Die Umsetzung des Ätherates mit Diazoäthan erfolgt merklich langsamer als mit Diazomethan. Sie war erst nach 20 Stunden beendet. Das gelbe Äthylierungsprodukt war unter Äther viel beständiger als die Methylverbindung. Es löste sich in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol mit gelber Farbe. An der Luft ist es unbeständig. In wäßriger Lösung zersetzte es sich auf Zugabe von Natronlauge, wobei sich Isonitril entwickelt. Gegen Lackmus reagiert es sauer. Wegen seiner Unbeständigkeit konnte eine Analyse dieser Äthylverbindung nicht durchgeführt werden; sie läßt sich aber wohl auf Grund ihres chemischen Verhaltens und in Analogie zur entsprechenden Methylverbindung als Äthylisonitril-prussisäure $\text{H}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{CNC}_2\text{H}_5)]$ betrachten. Mit den Schwermetallen Silber, Nickel, Kupfer, Zink und Cadmium bildet sie sehr beständige Salze, von denen das Silber-, Kupfer- und Nickelsalz untersucht wurden.

Silber-ferri-pentacyano-äthylisonitril. Die gelbe wäßrige Lösung der äthylierten Ferricyanwasserstoffsäure wurde bis zur vollständigen Fällung mit konzentrierter Silbernitratlösung versetzt, wobei sich das dunkelbraune Salz als schwerer Niederschlag zu Boden setzte. Nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser wurde dieser Niederschlag 2 Tage lang auf dem Tonteller getrocknet und dann analysiert. Er enthielt 12,25 und 12,36% Fe, sowie 47,51 und

47,62% Ag. Das Verhältnis von Fe : Ag ist also 1 : 2,01 und 1 : 2,12. Die Verbindung $\text{Ag}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{CNC}_2\text{H}_5)]$ enthält 12,23% Fe und 47,25% Ag.

Die Kupfer- und Nickelsalze enthalten reichliche Mengen adsorbierten Wassers, so daß nur das atomare Verhältnis dieser beiden Schwermetalle zum Eisen festgestellt werden konnte. Die äthylierte Ferricyanwasserstoffsäure wurde in wäßriger Lösung mit konzentrierter Kupfersulfatlösung gefällt und das schwarzbraune amorphe Salz nach 3-tägigem Trocknen analysiert. Es enthielt 14,20 und 14,44% Fe, sowie 16,43 und 16,18% Kupfer. Eisen und Kupfer stehen also in atomarem Verhältnis 1 : 1,02 und 1 : 1,098. Der Verbindung kommt also sehr wahrscheinlich die Formel $\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{CNC}_2\text{H}_5)] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ zu.

Die ockerfarbene Nickelverbindung wurde analog dem Kupfersalze hergestellt und enthielt 16,45 und 16,71% Fe, sowie 17,43 und 17,18% Ni, so daß Eisen und Nickel im Verhältnis 1 : 1,02 und 1 : 0,97 stehen. Die Formel des Salzes ist also $\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{CNC}_2\text{H}_5)]$ mit $x\text{H}_2\text{O}$.

Zusammenfassung

1. Bei der Einwirkung von Diazomethan auf das Ätherat der Ferrocyanwasserstoffsäure bildet sich reichlich die α -Form des Tetramethylesters der Ferrocyanwasserstoffsäure.

2. Daneben entstehen noch zwei andere Stoffe, von denen die eine wahrscheinlich die Zusammensetzung $[(\text{CNCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Fe}(\text{CN})_2]\text{CN}$ besitzt, die andere aber ein unbestimmtes Gemisch ist.

3. Bei der Einwirkung von Diazomethan auf das Ätherat der Ferricyanwasserstoffsäure entsteht ein nur teilweise methyliertes Produkt, dem die Formel $\text{H}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{CNCH}_3)]$ zukommt, und von dem mehrere Salze dargestellt werden konnten.

4. Mit Hilfe von Diazoäthan konnte die entsprechende Äthylisonitrilverbindung $\text{H}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{CNC}_2\text{H}_5)]$ und einige ihrer Salze gewonnen werden.

Breslau, Allgemeines Chemisches Institut der Universität und Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Dezember 1936.

Über den Wärmeinhalt verschiedener kristallisierter Modifikationen des Zinkhydroxydes

14. Mitteilung über Struktur, Wärmeinhalt und sonstige Eigenschaften aktiver Stoffe von R. Fricke und Mitarbeitern¹⁾

Von R. FRICKE und K. MEYRING

Zinkhydroxyd vermag in einer ganzen Reihe von verschiedenen kristallisierten Modifikationen aufzutreten. Nachdem R. FRICKE und Mitarbeiter bereits 3 Modifikationen, darunter auch die stabilste, festgelegt hatten²⁾, gelang es W. FEITKNECHT³⁾, großenteils mit Hilfe topochemischer Arbeitsmethoden, die Existenz noch zweier weiterer Kristallarten sicherzustellen und außerdem Wege zu zeigen, auf denen man Zinkhydroxyd leicht röntgenographisch amorph erhalten kann. Die gefundenen Kristallarten des Zinkhydroxydes, welche der Reihenfolge steigender Stabilität nach mit α bis ε bezeichnet werden⁴⁾, entsprechen alle der Zusammensetzung $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

Bei vorliegender Arbeit hatten wir uns zum Ziel gesetzt, die verschiedenen allotropen Modifikationen des Zinkhydroxydes, sowie röntgenographisch amorphes Zinkhydroxyd vergleichend auf ihren Wärmeinhalt zu untersuchen und so näher zu charakterisieren.

I. Darstellung und Eigenschaften der Präparate⁵⁾

Es wurde überall in Jenaer Geräteglas, sowie unter möglichstem Ausschluß von Luftkohlensäure, insbesondere nur mit frisch ausgekochtem aqua dest., mit CO_2 -freier Lauge usw. gearbeitet⁶⁾.

¹⁾ 13. Mitteilung von R. FRICKE vgl. Ber. **70** (1937), 138.

²⁾ R. FRICKE u. TH. AHRNDTS, Z. anorg. u. allg. Chem. **134** (1924), 344; R. FRICKE, Z. anorg. u. allg. Chem. **136** (1924), 48; R. FRICKE, C. GOTTFRIED u. W. SKALIKS, Z. anorg. u. allg. Chem. **166** (1927), 244. Vgl. auch F. GOUDRIAAN, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **39** (1920), 513.

³⁾ W. FEITKNECHT, Helv. Chim. Acta **13** (1930), 314.

⁴⁾ Vgl. W. FEITKNECHT, I. c., sowie FRICKE-HÜTTIG, Hydroxyde und Oxydhydrate. Akadem. Verlagsgesellschaft. Leipzig 1936, S. 404ff.

⁵⁾ Vgl. hierzu auch W. FEITKNECHT, I. c.

⁶⁾ Zur diesbezüglichen Methodik vgl. R. FRICKE, R. SCHNABEL u. K. BECK, Z. Elektrochem. **42** (1936), 881.

1. α -**Zn(OH)₂**. Die instabilste Kristallart des Zn(OH)₂, das im C 6-Typ kristallisierende¹⁾ α -Zn(OH)₂ ließ sich sowohl durch Fällen mit Lauge aus Chlorzinklösung in der Kälte²⁾, als auch durch Auslaugen von basischem Zinknitrat mit kaltem Wasser³⁾, nur mit basischem Salz verunreinigt darstellen. Es ist in reinem Zustande nicht beständig⁴⁾. Wir verzichteten deshalb auf seine kalorimetrische Untersuchung.

2. β -**Zinkhydroxyde** gewannen wir auf zwei Wegen:

a) Einmal wurden 50 g reinstes Zn(NO₃)₂·6H₂O in 5 Liter Wasser gelöst und unter beständigem Rühren mit soviel 2 n-Natronlauge (etwa 170 cm³) versetzt, daß sich mit Phenolphthalein eben eine schwache Rotfärbung bemerklich machte.

Ein Laugenüberschuß bewirkt hier baldigen Zerfall des Niederschlages in Oxyd + Wasser. (Vergleiche die nachfolgende Mitteilung.)

Die Reinigung erfolgte durch viermaliges Dekantieren und anschließendes dreimaliges Auswaschen auf der Nutsche, jeweils mit reichlich Wasser. Die Gesamtdauer von Fällung plus Auswaschen betrug rund 1½ Stunden. Anschließend wurde bei Zimmertemperatur über konzentrierter H₂SO₄ in gutem Vakuum getrocknet. Die Trocknung war nach rund 15 Stunden beendet.

Das erhaltene Präparat war von ziemlich lockerer Beschaffenheit. Es hatte nach dem Trocknen einen Glühverlust (bestimmt bei 750°) von 19,18% [theoretisch für Zn(OH)₂ 18,13%] und einen CO₂-Gehalt von 0,18%. NO₃ war in dem Präparat mit der „Ringprobe“ (FeSO₄) nicht mehr nachzuweisen.

b) Außerdem gewannen wir β -Zn(OH)₂ noch durch 9-tägiges Lagern von topochemisch aus festem Zinkoxalat und Natronlauge gewonnenem pseudomorphen amorphen Zinkhydroxyd (vgl. unten) unter kaltem Wasser. Dieses Präparat hatte nach dem Trocknen über konzentrierter H₂SO₄ einen Wassergehalt von 18,66% und einen CO₂-Gehalt von 0,3%.

Die Röntgendiagramme der beiden β -Hydroxyde waren nur mit den wenigen intensiven Linien niederer Ablenkungswinkel identisch. Bei den schwachen Linien zeigten sich nicht allein Unterschiede in den Intensitäten, sondern auch in der Linienlage. Dies stimmt mit

¹⁾ W. FEITKNECHT, Z. Kristallogr. (A) 84 (1932), 173.

²⁾ R. FRICKE, C. GOTTFRIED u. W. SKALIKS, I. c.

³⁾ W. FEITKNECHT, Helv. Chim. Acta 13 (1930), 314.

⁴⁾ Vgl. auch W. LOTMAR u. W. FEITKNECHT, Z. Kristallogr. (A) 93 (1936), 368.

den Befunden W. FEITKNECHT's überein, welcher je nach Darstellungsart auch in den schwächeren Linien deutlich verschiedene Diagramme erhielt, so daß er von „ β -Hydroxyden“ spricht.

Das Diagramm unseres Präparates 2 b war zudem nach den höheren Ablenkungswinkeln hin viel besser durchgebildet als 2a. Letzteres zeigte schon von mittleren Ablenkungswinkeln an aufwärts keine Linien mehr.

3. γ - und δ -Zn(OH)₂. In dünnen Prismen kristallisiertes γ -Zn(OH)₂ erhält man durch starkes Verdünnen von Alkalizinkatlösung oder durch Einlaufenlassen von verdünnter Zinksulfatlösung in verdünnte Alkalilauge bis zur ersten bleibenden Trübung und anschließendes, nicht zu ausgedehntes Weiterschütteln¹⁾. Der Darstellung haftet aber eine große Unsicherheit an. Unter Umständen erhält man bei genau gleicher Darstellungsart auch Gemische von γ - und δ -Hydroxyd oder aber die stabile ε -Form²⁾. Bei Anwendung größerer Verdünnungsgrade erhält man unter Umständen γ -Zn(OH)₂ vermengt mit Oxyd oder sogar nur Oxyd, bei sehr starken Verdünnungsgraden entsteht amorphes gallertartiges Hydroxyd, das unter der Mutterlauge schnell in Oxyd und Wasser zerfällt³⁾. Bei der Herstellung größerer Mengen von γ -Zn(OH)₂ in einer Portion zeigten sich die genannten Unsicherheiten in erhöhtem Maße. Wir gewannen unser Präparat in folgender Weise:

70 cm³ gesättigte (etwa 50%ige) Natronlauge wurden mit 2,5 Liter Wasser verdünnt. Dazu ließen wir unter beständigem Rühren eine Auflösung von 45 g ZnSO₄·7H₂O in 1/2 Liter Wasser zulaufen. Die so erhaltene Lösung wurde mit γ -Hydroxyd angeimpft, welches wir vorher bei einem Kleinversuch erhalten hatten.

Der Glühverlust des so gewonnenen, in mikroskopischen Nadelchen kristallisierten Präparates lag nach dem Trocknen über konzentrierter H₂SO₄ bei 20,08%. Der CO₂-Gehalt betrug 0,1%. Die Röntgenaufnahmen entsprachen weitgehend dem bei W. FEITKNECHT (l. c.) wiedergegebenen Diagramm des γ -Zn(OH)₂. Doch waren offenbar gleichzeitig auch Linien des δ -Zn(OH)₂ auf der Aufnahme vorhanden. Trotz reichlicher Variation der Versuchsbedingungen im Sinne von

¹⁾ W. FEITKNECHT, l. c.; F. GOUDRIAAN, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **39** (1920), 505; R. FRICKE u. TH. AHRNDTS, Z. anorg. u. allg. Chem. **134** (1924), 344; R. FRICKE, Z. anorg. u. allg. Chem. **166** (1927), 249ff.

²⁾ R. FRICKE, Z. anorg. u. allg. Chem. **136** (1924), 48; Koll.-Ztschr. **69** (1934), 316; W. FEITKNECHT, l. c.

³⁾ Vgl. W. FEITKNECHT, l. c.

W. FEITKNECHT's Darlegungen gelang es uns nicht, γ - oder auch δ -Hydroxyd röntgenographisch rein zu erhalten. Dieser Befund des leichten Überganges der γ - in die δ -Form usw. paßt gut zu früheren Beobachtungen. Denn nach W. FEITKNECHT¹⁾ entspricht das von FRICKE, GOTTFRIED und SKALIKS an in obiger Weise hergestellten Kristallnadelchen (γ -Form) gewonnene Diagramm²⁾ der δ -Form. Die Kristallnadelchen hatten damals vor der Untersuchung wochenlang gelagert.

4. ε -Zn(OH)₂. Diese stabilste, rhombisch kristallisierende³⁾ Form des Zn(OH)₂, deren Kristallstruktur neuerdings aufgeklärt wurde [C 27-Typ⁴⁾] läßt sich stets ohne besondere Schwierigkeiten chemisch und physikalisch rein darstellen. Wir gewannen sie:

a) Nach FRICKE und WULLHORST⁵⁾, wobei wir jedoch die Zinkatlauge zur Hydrolyse etwas stärker (rund 10fach) verdünnten. Dieses in sehr kleinen Doppelpyramiden kristallisierte Präparat besaß nach dem Trocknen über konzentrierter Schwefelsäure einen Glühverlust von 18,11% und einen CO₂-Gehalt von 0,1%. Ein zweites, ganz entsprechend hergestelltes ε -Zn(OH)₂ hatte einen Glühverlust von 18,19% und einen CO₂-Gehalt von 0,1%.

b) Ein weiteres ε -Zn(OH)₂ gewannen wir mehrmals im Prinzip nach dem Verfahren zu Präparat 3, nachdem zuerst herausgekommenes γ -Zn(OH)₂ + Oxyd abfiltriert war. Hier erhielt man bei langsamer Abscheidung unter Umständen auch kleine Doppelpyramiden, bei schnellerer kleine kurze Prismen. Beide Kristallsorten lieferten aber ebenso wie 4a das gut ausgebildete Diagramm des stabilen rhombischen ε -Hydroxydes⁶⁾. Es handelte sich also nur um verschiedene Kristalltrachten. Der Glühverlust eines so erhaltenen, in kurzen Prismen kristallisierten Präparates 4b betrug nach dem Trocknen über konzentrierter H₂SO₄ 18,13%, der CO₂-Gehalt 0,1%.

¹⁾ W. FEITKNECHT, I. c., S. 336.

²⁾ R. FRICKE, C. GOTTFRIED u. W. SKALIKS, I. c., S. 251.

³⁾ R. FRICKE u. STEINWACHS, Z. anorg. u. allg. Chem. **166** (1927), 249.

⁴⁾ R. B. COREY u. R. W. G. WYCKOFF, Z. Kristallogr. (A) **86** (1933), 8; H. D. MEGAW, Z. Kristallogr. **90** (1935), 283; K. PESTRECOV, Z. Kristallogr. (A) **91** (1935), 505. Befunde und Literatur vgl. bei FRICKE-HÜTTIG, Hydroxyde und Oxydhydrate. Akadem. Verlagsges. Leipzig 1936, S. 504.

⁵⁾ R. FRICKE u. B. WULLHORST, Z. anorg. u. allg. Chem. **205** (1932), 133. Bezuglich der entsprechenden, bei R. FRICKE u. P. ACKERMANN [Z. anorg. u. allg. Chem. **214** (1933), 178] mitgeteilten Vorschrift sei hier auf einen Druckfehler aufmerksam gemacht: Es muß dort statt 900 g (Natronlauge) 900 cm³ heißen.

⁶⁾ R. FRICKE, C. GOTTFRIED u. W. SKALIKS, I. c.

Aus diesen soeben unter 4b geschilderten Darstellungen geht gleichzeitig auch die schlechte Reproduzierbarkeit des Verfahrens 3 (vgl. oben) hervor.

5. **Amorphes $Zn(OH)_2$.** Zu dessen Darstellung wählten wir unter anderem den von W. FEITKNECHT (l. e.) empfohlenen topochemischen Umsatz von Kristallen des schwerlöslichen Zinkoxalates mit Lauge. Man erhält auf diese Weise Zinkhydroxyd in röntgenographisch amorphen Pseudomorphosen nach $Zn(C_2O_4) \cdot 2H_2O$: Zu 43 g feinkristallinem, in 2 Liter Wasser aufgeschämmtem $Zn(C_2O_4) \cdot 2H_2O$ wurde unter kräftigem Schütteln rasch 200 cm³ 2,3 n-Natronlauge zugegeben und noch einige Zeit in der Kälte weitergeschüttelt.

Die zugegebene Natronlauge entsprach einem Überschuß von rund 3 g NaOH, der für die vollkommene Entfernung des Oxalatrestes aus den Pseudomorphosen notwendig war. Während die durch Neutralisation von Zinkatlösung oder durch Zugabe der äquivalenten Menge Natronlauge zu Zinknitratlösung usw. erhaltenen Niederschläge von amorphem gallertartigen Zinkhydroxyd usw.¹⁾ bei Gegenwart eines geringen Laugenüberschusses meist bald in Oxyd und Wasser zerfallen²⁾, sind die soeben beschriebenen Pseudomorphosen gegen den dort verwandten Laugenüberschuß beständig. Die Pseudomorphose stabilisiert den amorphen Zustand³⁾.

Von den in der geschilderten Weise hergestellten Pseudomorphosen gelangten 3 zur kalorimetrischen Untersuchung. Ihre Analysendaten waren nach gründlicher Reinigung mit kaltem Wasser durch Dekantieren und kurzem Waschen auf der Nutsche, sowie nach Trocknung über konzentrierter H_2SO_4 folgende:

5a.	Glühverlust 17,31%	CO ₂ -Gehalt 0,12%
5b.	„ 17,80%	„ 0,10%
5c.	„ 19,16%	„ 0,20%

Oxalat wurde in keinem der Präparate mehr nachgewiesen.

Es fällt auf, daß die Wassergehalte auch dieser Präparate nach dem Trocknen alle nahe bei dem für $Zn(OH)_2$ theoretischen Wert (18,13%) lagen, trotzdem das Röntgendiagramm nur 2 breite verwischte Streifen zeigte. Den gleichen Befund bezüglich des Wassergehaltes erhob W. FEITKNECHT aber auch bei gallertigem amorphen Zinkhydroxyd⁴⁾.

¹⁾ W. FEITKNECHT, l. e., S. 321ff.

²⁾ Vgl. hierzu die nachfolgende Mitteilung, sowie oben Präparat 2a.

³⁾ Vgl. z. B. H. W. KOHLSCHÜTTER, Koll.-Ztschr. 77 (1936), 229.

⁴⁾ W. FEITKNECHT, l. e.

Beim Anrühren der Pseudomorphosen mit wenig phenolphthalein-haltigem Wasser resultierte stets eine kräftige Rotfärbung. Trotzdem kann der Alkaligehalt nicht sehr hoch gewesen sein, weil durch Glühen bei 700° aus den Pseudomorphosen hergestelltes ZnO eine nur wenig höhere Lösungswärme ergab, wie durch Verbrennung von Zink hergestelltes reines ZnO. Vgl. Tabelle 1 der nachfolgenden Mitteilung.

Zinkhydroxyd 5a und 5b waren sehr dicht und körnig, während Zinkhydroxyd 5c eine mehr lockere und feinteilige Beschaffenheit hatte.

Das Verhalten der Zinkhydroxydpseudomorphosen beim Aufbewahren war folgendes:

Beim Lagern unter Wasser fand eine Umwandlung in β -Hydroxyd statt. Vgl. Präparat 2b.

Beim Aufbewahren der mit konzentrierter H_2SO_4 getrockneten Präparate im gut verschlossenen Wägeglas ging 5a innerhalb einiger Monate in Oxyd + Wasser über, 5b dagegen war auch nach 4 Monaten noch unverändert röntgenographisch amorphes Hydroxyd, 5c ging auch größtenteils in Oxyd + Wasser, zum kleinen Teil aber in ϵ -Zn(OH)₂ über.

II. Die Untersuchung der Unterschiede des Wärmeinhaltes der Zinkhydroxyde

a) Methodisches, Korrekturen usw.

Um die Unterschiede im Wärmeinhalt der verschiedenen Zinkhydroxyde zu erfassen, bestimmten wir ihre Lösungswärme (Lw) in Salzsäure. Bezuglich der Methodik können wir fast ganz auf unsere 11. Mitteilung verweisen¹⁾. Nur folgendes braucht bezüglich der in der vorliegenden Arbeit angewandten Arbeitsart mitgeteilt zu werden:

Die verwandte Salzsäure war 2,031 n. Zu jeder Messung wurde eine frische Beschickung des Kalorimeters von 900 g \pm 0,1 g dieser Salzsäure verwandt. Die verwandten Substanzmengen lagen zwischen 2 und 2,5 g. Der Wasserwert nach der Auflösung der Substanz betrug im Mittel aus einer großen Zahl von Einzelmessungen 836,6 \pm 0,2 gcal. Die Δt -Werte betrugen zwischen 0,34 und 0,46°, die Reaktionsperioden bis zu 2 Minuten. Die Arbeitstemperaturen lagen alle nahe bei 18°C.

Die Verdünnungswärme der von uns benutzten Salzsäure lag für die Zugabe eines ganzen Moles Wasser zur Kalorimeterbeschickung in der Größenordnung von 20 gcal. Eine Korrektur wegen dieser geringen Verdünnungswärme kam nur für einen Ver-

¹⁾ R. FRICKE, R. SCHNABEL u. K. BECK, Z. Elektrochem. 42 (1936), 881.

gleich der Lösungswärmen der Oxyde mit denjenigen der Hydroxyde in Frage, nicht aber für einen Vergleich der sich in den Wasser-gehalten nur wenig unterscheidenden Hydroxyde unter sich. Sie ist deshalb zu Tabelle 1 der vorliegenden Abhandlung nicht angebracht worden.

Um auch wegen des CO_2 -Gehaltes eine Korrektur anbringen zu können, wurde eine feinteilige wäßrige Suspension von $\varepsilon\text{-Zn(OH)}_2$ mehrere Stunden mit CO_2 behandelt. Das Präparat hatte dann nach dem Trocknen über konzentrierter H_2SO_4 einen Glühverlust von 20,9% und einen CO_2 -Gehalt von 3,4%. Seine molekulare Lw lag im Mittel 0,825 kcal unter der des reinen $\varepsilon\text{-Zn(OH)}_2$, woraus sich eine Korrektur von rund + 24 kcal pro 0,1% CO_2 ergibt. Diese wurde an allen Werten angebracht.

b) Die Resultate

Die Resultate der kalorimetrischen Messungen an den über konzentrierter H_2SO_4 getrockneten Präparaten (vgl. oben) finden sich in Tabelle 1. Die Nummern 2a bis 5c der Tabelle sind dieselben wie die oben zu den einzelnen Präparaten verwandten.

Man erkennt aus der Tabelle, daß die Unterschiede im Gehalt an Gesamtenergie bei den verschiedenen kristallisierten Zinkhydroxyden sehr gering sind. Lediglich das stabile ε -Zinkhydroxyd ist von den anderen durch einen etwas größeren Energiesprung getrennt. Die großen Schwierigkeiten, welchen man bei Versuchen zur Darstellung der kristallisierten Zinkhydroxyde der Reihe β — δ bezüglich der physikalischen Reinheit begegnet, erscheinen danach verständlich. Man erhält hier sehr leicht ein Nebeneinander verschiedener Formen (vgl. oben). Nur die Reindarstellung des $\varepsilon\text{-Zn(OH)}_2$ macht in Übereinstimmung mit unseren kalorimetrischen Befunden nie Schwierigkeiten¹⁾.

Eine wesentliche Verkomplizierung des Überblickes über die Wärmeinhalte durch Teilchengrößeneffekte kam bei den untersuchten kristallinischen Hydroxyden nicht in Frage, weil die Präparate mit Ausnahme der β -Hydroxyde (2a und 2b) unter dem Mikroskop sichtbar kristallin waren und weil die Interferenzlinien der Röntgendiagramme, einschließlich desjenigen zum β -Hydroxyd 2b, nicht verbreitert waren.

¹⁾ Dies liegt aber natürlich andererseits auch daran, daß das $\varepsilon\text{-Zn(OH)}_2$ die stabilste Form des Zn(OH)_2 , also das Endziel der Alterung unter „Normalbedingungen“ ist. Bezuglich „normaler“ Alterung vgl. FRICKE-HÜTTIG, Hydroxyde und Oxyhydrate, Akad. Verlagsgesellsch. Leipzig 1936, S. 515.

Tabelle 1

Nr.	Art des Präparates	Entstehung des Präparates	Molekulare Lösungswärme pro ZnO (für CO ₂ korrigiert) in kcal	Mittel
2 a	$\beta\text{-Zn(OH)}_2$	Durch Fällen aus sehr verdünnter Zn(NO ₃) ₂ -Lösung mit der äquivalenten Menge Natronlauge	14,13 14,09	14,11
2 b	$\beta\text{-Zn(OH)}_2$	Aus nach Zinkoxalat pseudomorphem, röntg.-amorphen Zn(OH) ₂ beim Lagern unter Wasser	14,11 14,08	14,10
3	$\gamma\text{-Zn(OH)}_2$ mit $\delta\text{-Zn(OH)}_2$ untermischt	Aus übersättigter Zinkatlösung (ZnSO ₄ -Lösung + überschüss. NaOH)	14,04 14,00	14,02
4 a	$\varepsilon\text{-Zn(OH)}_2$ (Doppelpyramiden)	Langsam aus mäßig verdünnter Zinkatlösung	13,84 13,84	13,84
4 a zweites Präparat	Desgl.	Desgl.	13,82 13,77	13,79
4 b	$\varepsilon\text{-Zn(OH)}_2$ (Prismen)	Wie 3 bei längerem Zuwarten	13,76 13,78	13,77
5 a	Röntg.-amorphe Zn(OH) ₂ -Pseudomorphose nach Zinkoxalat	Aus Zn(C ₂ O ₄) ₂ · 2H ₂ O + Natronlauge	16,81 16,72	16,76
5 b	Desgl.	Desgl.	16,64 16,43	16,54
5 b	Desgl.	5 b nach 3 $\frac{1}{2}$ Monaten Aufbewahrung im Wägelässchen ¹⁾	16,25	16,25
5 c	Desgl.	Desgl.	15,12 15,10	15,11

Auffallend hoch liegen die Lösungswärmen des amorphen Hydroxydes, welches in der verwandten topochemischen Form recht gut haltbar ist (Tabelle 1, 5 b). Da die Lw des amorphen Zinkhydroxydes bis zu 3 kcal über der Lw des $\varepsilon\text{-Zn(OH)}_2$ liegt (Tabelle 1; 4 a, 4 b, 5 a), kann man diese Zahl als eine untere Grenze für die Kristallisationswärme des $\varepsilon\text{-Zn(OH)}_2$ aus vollkommen amorphem Zn(OH)₂ ansehen.

In der nachfolgenden Mitteilung werden wir sehen, daß der hohe Energieinhalt des amorphen Hydroxydes die Ursache für den leichten Zerfall dieses Präparates in Oxyd und Wasser (vgl. oben) ist. Die Alterung des amorphen Zinkhydroxydes zum β -Hydroxyd

¹⁾ Wassergehalt nach erneutem Trocknen unverändert.

(vgl. oben) ist nur bei Abwesenheit von Oxyd möglich. Die großen Schwankungen der Lw des amorphen $Zn(OH)_2$ entsprechen seiner Instabilität. Präparat 5c mit seiner relativ niedrigen Lw war zum Teil schon auf dem Wege zur Kristallisation (vgl. oben).

Zusammenfassung

Es wurden die Unterschiede des molaren Wärmeinhaltes von 4 kristallisierten Modifikationen des $Zn(OH)_2$ und von pseudomorphem, röntgenographisch amorphen Zinkhydroxyd gemessen. Die Wärmeinhalte der kristallisierten Zinkhydroxyde liegen sehr dicht beieinander. Die 3 instabilen der untersuchten Formen liegen in einem Unterschiedsbereich von nicht mehr als rund 100 cal. Nur das stabilste (ϵ)-Hydroxyd liegt in seinem Wärmeinhalt rund 200 cal tiefer als die nächst stabile Form.

Hierdurch wird die Schwierigkeit der Darstellung physikalisch reiner instabiler kristalliner Zinkhydroxyde verständlicher.

Das amorphe Zinkhydroxyd liegt in seinem Wärmeinhalt mindestens bis zu 3 kcal über dem Wärmeinhalt des stabilsten Zinkhydroxydes. Diese Wärmemenge ist als untere Grenze der Kristallisationswärme des ϵ -Zinkhydroxydes bei der Bildung aus amorphem $Zn(OH)_2$ zu betrachten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Bereitstellung einer Reihe der verwendeten Apparate.

Stuttgart, Laboratorium für anorganische Chemie und anorganisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule, den 16. Dezember 1936.

Bei der Redaktion eingegangen am 31. Dezember 1936.

Weiteres über aktive Zinkoxyde, sowie über die Stabilität von Zinkhydroxyden

15. Mitteilung über Struktur, Wärmeinhalt und sonstige Eigen- schaften aktiver Stoffe von R. FRICKE und Mitarbeitern¹⁾

Von R. FRICKE und K. MEYRING

In einer früheren Untersuchung beschäftigten wir uns mit dem Wärmeinhalt und der Feinstruktur aktiver Zinkoxyde, welche aus dem stabilen, rhombisch kristallisierten ε -Zn(OH)₂²⁾ durch Entwässern bei verschiedenen Temperaturen gewonnen waren. Hierbei wurde folgendes festgestellt³⁾: Die Zinkoxyde hatten einen um so größeren Wärmeinhalt, bei je tieferer Temperatur und je schneller sie aus dem ε -Zinkhydroxyd gewonnen waren. Der Wärmeinhalt des energiereichsten Oxydes (gewonnen bei 100° neben kaltem P₂O₅ im Hochvakuum) lag rund 1,3 kcal pro Mol über dem Wärmeinhalt eines energiearmen bei 600° hergestellten Zinkoxydes. Als Grund für die Erhöhungen des Wärmeinhaltes der aktiven Zinkoxyde ergab sich röntgenographisch nur ein starker Gitterstörungseffekt, der sich in einer Intensitätsverminderung der Röntgeninterferenzen und gleichzeitig in einem verstärkten Abfall der Intensitäten je ein und derselben Interferenz mit steigender Ordnung äußerte („Aufrauhung“ der Netzebenen).

Einige Zeit darauf erschien eine interessante Arbeit von SCHLEEDE, RICHTER und SCHMIDT⁴⁾, welche sich mit den Eigen-

1) 14. Mitteilung (über Zinkhydroxyde) vorhergehend.

2) Betreffs dieses Hydroxydes vgl. die vorhergehende 14. Mitteilung oder FRICKE-HÜTTIG, Hydroxyde und Oxydhydrate. Akad. Verl.-Ges. Leipzig 1936, S. 402ff.

3) R. FRICKE u. P. ACKERMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. **214** (1933), 177 und Naturwiss. **21** (1933), 366. Vgl. auch R. FRICKE u. B. WULLHORST, Z. anorg. u. allg. Chem. **205** (1932), 127. Weitere, sich anderer Methoden bedienende Untersuchungen über aktive Zinkoxyde sind zusammengefaßt bei G. F. HÜTTIG, Kolloidchem. Beih. **39** (1934), 277.

4) A. SCHLEEDE, M. RICHTER u. W. SCHMIDT, Z. anorg. u. allg. Chem. **223** (1935), 49.

schaften von Zinkoxyd als Katalysator befaßt, wobei das Material auch röntgenographisch untersucht wurde.

Den Autoren gelang es hierbei, aktive Zinkoxyde mit Teilchengrößen(-dicken) in der Gegend von 300—400 Å zu gewinnen, welche röntgenographisch schon gut erfaßt werden können. Weiter zeigten ihre Untersuchungen sowohl an sich, als auch bei einem Vergleich mit unseren früheren Untersuchungen, daß die Struktur der aktiven Zinkoxyde (Teilchengröße, Gitterdurchbildung usw.) offenbar sehr stark nicht allein von der Art der Darstellung, sondern auch vom Ausgangsmaterial abhängt¹⁾, wie wir dieses für aktive Eisenoxyde inzwischen in mehreren Arbeiten gezeigt haben²⁾.

Schon längere Zeit vor Erscheinen der Veröffentlichung von A. SCHLEEDE und Mitarbeitern hatten wir in Greifswald mit der vorliegenden Untersuchung begonnen, bei der einerseits die Darstellung des aktiven Zinkoxydes bezüglich des Ausgangsmaterials gewissen Variationen unterworfen, andererseits die Beständigkeit sehr aktiver Zinkoxyde gegen Erwärmung auf mäßige Temperaturen unter verschiedenen Bedingungen geprüft werden sollte. Der äußere Anlaß zur Veröffentlichung des Versuchsmaterials, welches eigentlich noch weiter ausgebaut werden sollte, ist die Tatsache, daß der eine von uns (MEYRING) inzwischen eine Industriestellung angenommen hat.

Präparatives

Die zu untersuchenden Zinkoxyde wurden nach folgenden Methoden hergestellt:

1. Durch schonende Entwässerung von ε -Zinkhydroxyd³⁾ im Hochvakuum bei mäßiger Temperatur neben einem kalten Trocknungsmittel.

2. Durch Zugeben von etwa 0,4 molarer Zinknitratlösung zu 0,2 n-Natronlauge. Der NaOH-Überschuß über die dem Zinknitrat äquivalente Menge betrug dabei 2—3%. Unter diesen Umständen zerfällt das zuerst entstandene gallertartige amorphe Zinkhydroxyd bald spontan in Zinkoxyd + Wasser⁴⁾, besonders schnell dann,

¹⁾ Vgl. hierzu auch G. F. HÜTTIG u. Mitarbeiter, Z. anorg. u. allg. Chem. 197 (1931), 129; 198 (1931), 206 u. 219, sowie G. GRAUE u. R. KÖPPE, Z. anorg. u. allg. Chem. 228 (1936), 49.

²⁾ R. FRICKE u. P. ACKERMANN, Z. Elektrochem. 40 (1934), 630; R. FRICKE u. L. KLENK, Z. Elektrochem. 41 (1935), 617; R. FRICKE u. W. ZERRWECK, Z. Elektrochem. 43 (1937), 52.

³⁾ Vgl. die vorhergehende 14. Mitteilung.

⁴⁾ W. FEITKNECHT, Helv. Chim. Acta 13 (1930), 314.

wenn man bei etwas erhöhter Temperatur (z. B. 50—60°) arbeitet. Die Methode entspricht weitgehend der in der voraufgehenden 14. Mitteilung für die Darstellung des kristallisierten β -Hydroxydes unter 2a angegebenen, nur mit dem Unterschied, daß dort ein Laugenüberschüß vermieden wurde. (Vgl. auch die zur Gewinnung von kristallisiertem γ -Hydroxyd verwandte Methode 3 der vorhergehenden Mitteilung.)

Die so erhaltenen Oxyde bestanden nach Ausweis des Mikroskopes meist aus eckigen, oft zu vielen aneinander gereihten Körnchen. (Röntgenbefund vgl. weiter unten.)

3. Durch vorsichtiges Entwässern von nach Methode 2a der vorhergehenden 14. Mitteilung hergestelltem kristallisiertem β -Zn(OH)₂.

4. Durch Trocknen des nach Methode 5 der vorhergehenden 14. Mitteilung aus Zinkoxalat gewonnenen pseudomorphen, röntgenographisch amorphen Zinkhydroxydes.

5. Durch 5—6 stündiges Erhitzen des nach 4. hergestellten Präparates auf 700°.

6. Durch mehrstündigtes Erhitzen eines aus Metall hergestellten Zinkweißes auf 750°.

Alle Operationen geschahen in Gefäßen aus Jenaer Geräteglas unter möglichster Fernhaltung der Luftkohlensäure, mit CO₂-freiem Wasser usw.

Die noch weiter erforderlichen präparativen Angaben sind unten in Tabelle 1 zu den kalorimetrischen Resultaten mitgeteilt.

Die kalorimetrischen Untersuchungen

Die Untersuchungsart entsprach vollkommen der in der vorhergehenden 14. Mitteilung angegebenen. Die Reaktionsperioden waren alle < 2 Minuten.

Die Präparate wurden sowohl direkt nach der Herstellung, als auch nach weiterem Temperiern bei mäßigen Temperaturen untersucht.

Ein Überblick über die untersuchten Präparate und die damit erzielten Resultate ergibt sich aus Tabelle 1. In der zweiten Spalte der Tabelle ist auf die oben gebrauchten Nummern der Darstellungsarten Bezug genommen. Die Lösungswärmen wurden im allgemeinen auf das in den Präparaten tatsächlich vorhandene Oxyd unter der Annahme umgerechnet, daß das in den Präparaten noch vorhandene Hydroxyd dem Ausgangshydroxyd entsprach. Nur beim Ausgehen von amorphem Hydroxyd wurde angenommen, daß das in den Präparaten noch vorhandene Hydroxyd bereits kristallines Hydroxyd

Tabelle 1

Nr.	Herstellungsart des Oxydes (vgl. oben)	Herstellungstemperatur, Reinigungs- u. Trocknungsart, Nachbehandlung des Oxydes usw.	% Glühverl.	CO ₂ -Gehalt %	Molekulare Lösungswärme des tatsächlich im Präparat vorhand. ZnO kcal	Mittel, korr. f. CO ₂ -Gehalt
1a	Methode 1 (aus α -Zn(OH) ₂)	Darstellung in 7 Stunden bei 121° im Vakuum (0,1 mm) neben konz. H ₂ SO ₄	1,80	0,09	16,32 16,34 16,32	16,35
1b	Desgl.	Dasselbe Präparat nach weiterem 48stündigem Tempern bei 121° im Vakuum ohne Trockenmittel	1,11	0,1	16,16 16,16	16,19
2a	Methode 2 [spontan aus amorphem gefällten Zn(OH) ₂ unter d. Mutterlauge]	Darstellung bei etwa 45°. Reinigung durch Dekantieren und Zentrifugieren mit kaltem Wasser, Trocknung über konz. H ₂ SO ₄ bei Zimmertemperatur	3,5	0,08	16,72 16,74	16,75
2b	Desgl.	Das gleiche Präparat nach 72stünd. Erhitzen auf 100° neben kaltem P ₂ O ₅	2,5	0,08	16,50 16,66	16,60
3	Methode 2	Dargestellt und gereinigt wie 2a, danach aber vier Stunden im Vakuum neben kaltem P ₂ O ₅ auf 121° erhitzt	2,8	0,1	16,45 16,43	16,47
4a	Methode 2	Hergestellt wie Präparat 2a, jedoch bei Zimmertemperatur. Der Zerfall in Oxyd + Wasser trat dann erst nach 2—3 Stunden ein. Gereinigt wie 2a, schnell bei Zimmertemperatur im Hochvakuum üb. konz. H ₂ SO ₄ getrocknet	3,5	0,04	16,77 16,72	16,76
4b	Desgl.	Dasselbe Präparat wurde 80 Stunden unter 12 mm Druck bei 100° neben kaltem P ₂ O ₅ getempert	2,0	0,05	16,36 16,40	16,39
4c	Desgl.	Präparat 4a wurde 2 Stunden bei 100° mit einem mit konz. H ₂ SO ₄ und P ₂ O ₅ getrockneten N ₂ -strom behandelt	2,31	0,05	16,36 16,47 16,48	16,45
4d	Desgl.	Präparat 4a wurde 2 Stunden mit Wasser gekocht, Trocknung über konz. H ₂ SO ₄	2,43	0,04	16,20 16,24	16,23

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Nr.	Herstellungsart des Oxydes (vgl. oben)	Herstellungstemperatur, Reinigungs- u. Trocknungs- art, Nachbehandlung des Oxydes usw.	Glühver. %	CO ₂ - Ge- halt %	Molekulare Lösungswärme des tatsächlich im Präparat vorhand. ZnO kcal	Mittel, korri- f. CO ₂ -Gehalt
5	Methode 2	Dargestellt wie 4a. Reinigung und Trocknung wie 2a. Anschließend 3 stündige Trocknung bei 130° und 4 stündige Trock- nung bei 150° im Hoch- vakuum neben kaltem P ₂ O ₅	1,93	0,1	16,29 16,20	16,27
6	Methode 3 (aus β -Zn(OH) ₂)	Hydroxyd auf der Nut- sche mit kaltem Wasser gewaschen, möglichst rasch im Vakuum über konz. H ₂ SO ₄ getrocknet, danach $2\frac{1}{2}$ Stunden bei 100° in mit konz. H ₂ SO ₄ und P ₂ O ₅ getrocknetem N ₂ -strom entwässert	3,05	0,3	16,39 16,39	16,47
7 a	Methode 4 (aus pseudomor- phem, röntg.- amorphem Zn(OH) ₂)	Das Hydroxyd wurde 10 Stunden im Vakuum bei 100° zuerst über konz. H ₂ SO ₄ , dann über P ₂ O ₅ getrocknet	1,9	0,05	16,45 16,43	16,45
7 b	Desgl.	Das gleiche Hydroxyd wurde 1 Stunde mit Was- ser gekocht und dann über konz. H ₂ SO ₄ bei Zimmer- temperatur getrocknet	0,91	0,04	15,99 15,90	15,96
7 c	Methode 5	7a wurde 6 Stunden lang bei 700° geäglüht	0	0	15,84	15,84
8	Methode 5	Ein weiteres, 7a analoges Oxyd wurde 5 Stunden bei 700° geäglüht	0	0	15,85	15,85
9	Methode 6 (aus Zn durch Verbrennen)		0	0	15,78 15,79	15,79

etwa von der Lw des γ -Zn(OH)₂ sei. Da für diese Korrekturen die direkt gefundenen Lösungswärmen der Hydroxyde eingesetzt wurden, so ist damit auch der Einfluß der Verdünnungswärme des in den Präparaten noch vorhandenen Wassers eliminiert. Hierzu, sowie betreffs der Hydroxydlösungswärmen usw. vgl. die voraufgehende Mitteilung.

Die Korrektur wegen des in den Präparaten vorhandenen CO₂ geschah unter Zugrundelegung der für Zinkhydroxyd bestimmten

Korrektur¹⁾ und der Bildungswärme des $\varepsilon\text{-Zn(OH)}_2$ aus energiereichem $\text{ZnO} +$ flüssigem Wasser (vgl. unten). Die Korrektur betrug dann 27 kcal pro 0,1% CO_2 .

Man erkennt aus der Tabelle, daß man sehr energiereiche Zinkoxyde bei schonender Entwässerung nicht allein aus $\varepsilon\text{-Zn(OH)}_2$ (1a und R. FRICKE und P. ACKERMANN²⁾), sondern auch aus anderen Hydroxyden (6), aus amorphem Hydroxyd (7a) und vor allem auch direkt bei der Fällung aus Zinksalzlösung erhalten kann (2a, 4a, 5).

Man erkennt weiter aus der Tabelle, daß die erhaltenen aktiven Zinkoxyde entsprechend ihrem hohen Wärmeinhalt schon bei mäßigem Erhitzen merklich an Energieinhalt einbüßen (1b, 2b, 3, 4b, 4c, 5³). Besonders stark vermindert auf den Wärmeinhalt wirkt Kochen mit Wasser (4d, 7b).

Hier fällt auf, daß 7b beim Kochen mit Wasser merklich stärker an Wärmeinhalt verlor als 4d. Dies hängt offenbar mit dem in der vorhergehenden Mitteilung erwähnten geringen Alkaligehalt des pseudomorphen, röntgenographisch amorphen Zn(OH)_2 des Ausgangsmaterials für 7 und 8, zusammen.

Dieser geringe Alkaligehalt ist wohl auch die Ursache dafür, daß 7c und 8 eine etwas höhere Lw besaßen als 9. Vgl. auch hierzu die vorhergehende Mitteilung.*

Die röntgenographische Untersuchung der Präparate

Die Röntgenbefunde entsprachen weitgehend den früher von R. FRICKE und P. ACKERMANN⁴⁾ an aktiven Zinkoxyden erhobenen. Die diesbezüglich untersuchten Präparate 2a und 2b sowie 1a und 1b lieferten gegenüber dem energiearmen Präparat 9 nur bei einigen Interferenzen höherer Ordnung (300, 202 und 220) geringe, schlecht reproduzierbare Verbreiterungen. Allerdings wurden auch nur Photometerkurven im Übersetzungsverhältnis 1 : 2 aufgenommen.

Die Verbreiterungen wurden nach v. LAUE und BRILL ausgewertet unter der Annahme, daß infolge starker Absorption der verwandten Cu-Strahlung im ZnO die Interferenzstrahlung nur von einer dünnen Außenhaut des Stäbchens herstammt⁵⁾. Bezuglich

¹⁾ Vgl. die vorhergehende Mitteilung.

²⁾ R. FRICKE u. P. ACKERMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. **214** (1933), 177.

³⁾ Das gleiche konnten R. FRICKE u. P. ACKERMANN (Z. Elektrochem. **40** (1934), 630 für hochaktive $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Sorten nachweisen.

⁴⁾ R. FRICKE u. P. ACKERMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. **214** (1933), 177.

⁵⁾ R. BRILL u. H. PELZER, Z. Kristallogr. (A) **74** (1930), 147. Weitere Literatur bei R. BRILL, Koll.-Ztschr. **69** (1934), 301. Vgl. auch R. BRILL, Z. Kristallogr. (A) **95** (1936), 455.

dieser Berechnungsart für den Fall des hexagonalen ZnO, ebenso wie bezüglich der Methodik der Herstellung unserer Röntgenaufnahmen verweisen wir auf frühere Veröffentlichungen¹).

Die Berechnung ergab, daß für die energiereichen Präparate 1a bis 2b die mittlere Größe der Teilchenausdehnung in Richtung einer *a*-Achse mindestens in der Größenordnung von 3000 Å ($m_1 = 900$) lag und in Richtung der *c*-Achse mindestens in der Größenordnung 400 Å ($m_2 = 80$). Hieraus errechnet sich als obere Grenze für den Oberflächenunterschied zwischen dem energieärmsten und dem energiereichsten Zinkoxyd rund 900 m²/Mol².

Aus einem Vergleich mit unseren früheren Messungen an anderen Materialien³) ergibt sich, daß diese Oberflächengröße bei weitem nicht genügt, um die beobachteten Unterschiede des Wärmeinhaltes von bis zu rund 1 kcal zu erklären.

Gitterdehnungen vermochten wir auch jetzt wieder nicht nachzuweisen⁴). Dagegen fanden wir bei den energiereichen Oxyden wieder ganz deutlich die bereits früher beschriebenen Gitterstörungseffekte^{4,3}), und zwar diesmal besonders ausgesprochen für die Prismenflächen. Von einer Wiedergabe der diesbezüglichen Zahlen sehen wir hier ab, weil sie gegenüber früher nichts Neues bringen.

Nach der röntgenographischen Untersuchung erweisen sich also die Gründe für die erhöhten Wärmeinhalte unserer aktiven Zinkoxyde in Übereinstimmung mit unseren früheren Versuchen⁴) im wesentlichen als Gitterstörungseffekte. Es mag sein, daß dieses weitgehend analoge Verhalten unserer aktiven Zinkoxyde damit zusammenhängt, daß die betreffenden Ausgangsmaterialien, zum Teil auch die Zinkoxyde selbst, unter Zuhilfenahme von Alkali gewonnen wurden⁵).

Zur Beständigkeit der verschiedenen Zinkhydroxyde

Die in dieser und der vorhergehenden 14. Mitteilung angegebenen Lösungswärmen setzen uns in den Stand, einiges über die Stabilität der verschiedenen Zinkhydroxyde gegenüber verschiedenen aktiven Formen des Zinkoxydes zu sagen.

¹) R. FRICKE u. P. ACKERMANN, Z. Elektrochem. **40** (1934), 630; R. FRICKE u. J. LÜKE, Z. phys. Chem. (B) **23** (1933), 319; R. FRICKE, R. SCHNABEL u. K. BECK, Z. Elektrochem. **42** (1936), 881; R. FRICKE u. W. ZERRWECK, *l. c.*

²) Bezuglich dieser Berechnung vgl. R. FRICKE, R. SCHNABEL u. K. BECK, *l. c.*, S. 888.

³) Vgl. hierzu die Zusammenstellung bisher gemessener Oberflächen und Wärmeinhalte bei R. FRICKE, *Ber.* **70** (1937), 138.

⁴) R. FRICKE u. P. ACKERMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. **214** (1933), 177.

⁵) Vgl. hierzu A. SCHLEEDE, M. RICHTER u. W. SCHMIDT, *l. c.*

Das stabile ZnO hatte eine Lw von rund **15,79** kcal, das energiereichste ZnO eine solche von 16,76 kcal. Da wir früher¹⁾ durch besonders schonende Entwässerung einen Mehrgehalt an Wärme bis zu 1,3 kcal pro Mol erreichten, können wir für besonders energiereiches ZnO eine Lw von **17,1** kcal annehmen.

Von den Zinkhydroxyden hatten unter gleichen Bedingungen (vgl. die vorhergehende 14. Mitteilung) das ε -Zn(OH)₂ im Mittel eine Lw von 13,80 kcal, das γ -Zn(OH)₂ eine solche von 14,02 kcal, das β -Zn(OH)₂ eine solche von 14,10 kcal und das energiereichste der amorphen Zinkhydroxyde eine solche von 16,76 kcal.

Berücksichtigt man, daß die Zinkhydroxyde wegen der Verdewärme des Hydroxydwassers eine um rund 20 kcal größere Lw haben als die Zinkoxyde (vgl. die vorhergehende Mitteilung), so ergeben sich folgende unmittelbar vergleichbaren Lösungswärmen:

Tabelle 2

ZnO, energiearm: 15,79 kcal	ε -Zn(OH) ₂ : 13,60 kcal
ZnO, energiereichstes: 17,10 kcal	γ -Zn(OH) ₂ : 13,82 „
	β -Zn(OH) ₂ : 13,90 „
	energiereichstes amorphes Zn(OH) ₂ : 16,56 kcal

Die aus Tabelle 2 sich ergebenden Unterschiede im Wärmeinhalt der Hydroxyde und Oxyde lassen sich nach der NERNST'schen Näherungsgleichung, $\log p_{(mm)} = \frac{-Q(\text{cal})}{4,571 T} + 1,75 \log T + 6,48$; zu einer Abschätzung der Zersetzungsdrucke der Hydroxyde bei 20°C verwerten, wobei wir als Verdampfungswärme des Wassers bei 20° 10550 cal pro Mol einsetzen.

Es ergibt sich so für das stabile ε -Zn(OH)₂ im Gleichgewicht mit stabilem ZnO ein Zersetzungsdruck von 19 mm und im Gleichgewicht mit dem energiereichsten Oxyd ein solcher von 2 mm Hg²⁾.

Das γ -Zn(OH)₂ hat dementsprechend schon Zersetzungsdrucke von 27 bzw. 3 mm und das β -Zn(OH)₂ von 32 bzw. 3,5 mm.

Das energiereichste (amorphe) Zn(OH)₂ ist schon im Gleichgewicht mit dem energiereichsten unserer Zinkoxyde vollkommen unbeständig. Es ergibt sich hier ein Zersetzungsdruck von über 300 mm Hg.

Bezüglich der Stabilität des ε -Zn(OH)₂ im Gleichgewicht mit stabilem ZnO verweisen wir hier auf die eingehende Untersuchung

¹⁾ R. FRICKE u. P. ACKERMANN, I. c.

²⁾ Vgl. hierzu auch R. FRICKE u. B. WULLHORST, Z. anorg. u. allg. Chem. 205 (1932), 127.

von G. F. HÜTTIG und H. MÖLDNER¹) sowie auf die schon zitierte Monographie von G. F. HÜTTIG über aktives ZnO²).

Zusammenfassung

1. Es wurden auf dem Wege über verschiedene Arten von kristallinen und amorphen Zinkhydroxyden aktive und inaktive Zinkoxyde gewonnen. Die kalorimetrische Untersuchung dieser Präparate zeigte, daß der Wärmeinhalt der aktiven Oxyde nicht nur von der Art der Darstellung, sondern auch vom Ausgangsmaterial abhängt.

Es wurden bei den aktiven Oxyden Erhöhungen des Wärmeinhaltes bis zu 1 kcal gefun**den**.

2. Der Wärmeinhalt der aktivsten Präparate ließ sich schon durch längeres Erhitzen auf nur 100° und ähnliche Behandlungen herabdrücken.

3. Als Ursache für die erhöhten Wärmeinhalte wurden röntgenographisch in Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen in erster Linie starke Störungen des Gitterbaues („Aufrauhungen“ der Netzebenen) festgestellt. Gitterdehnungen lagen nicht vor. Die Teilchengröße der aktiven Präparate war nicht so stark verringert, daß die vergrößerte Oberfläche für den erhöhten Wärmeinhalt in größerem Maße verantwortlich gemacht werden konnte.

4. An Hand der gefundenen Lösungswärmen der Zinkoxyde wurde in Kombination mit den in der voraufgehenden 14. Mitteilung angegebenen analog bestimmten Lösungswärmen verschiedener Arten von Zinkhydroxyden die Stabilität der Zinkhydroxyde diskutiert.

Vorliegende Untersuchungen wurden im Jahre 1934 im Chemischen Institut der Universität Greifswald ausgeführt und 1935 im Laboratorium für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart ergänzt und kontrolliert.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft haben wir für die Überlassung von apparativen Hilfsmitteln bestens zu danken.

¹) G. F. HÜTTIG u. H. MÖLDNER, Z. anorg. u. allg. Chem. **211** (1933), 368.

²) G. F. HÜTTIG, Kolloidchem. Beih. **39** (1934), 277.

Stuttgart, Laboratorium für anorganische Chemie und anorganisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule, den 17. Dezember 1936.

Bei der Redaktion eingegangen am 31. Dezember 1936.

Chemische Untersuchungen von Silikaten. V.**Über die Natur der Reaktionsprodukte des Pyrophyllits mit schmelzendem $MgCl_2$ und $CoCl_2$**

Von ERICH THILO und HEINZ SCHÜNEMANN

Aus früheren Versuchen^{1,2)} über das Verhalten von Pyrophyllit $Al_2(Si_4O_{10})(OH)_2$ und Talk $Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2$ beim Erhitzen mit Oxyden oder schmelzenden Chloriden zweiseitiger Metalle wurde geschlossen, daß sich die Ionen des Mg und Co (II) im Gegensatz zu denen anderer zweiseitiger Metalle dem Pyrophyllit gegenüber gleichartig verhalten. Zur Erklärung der erhaltenen Ergebnisse wurde angenommen, daß der Pyrophyllit beim Erhitzen mit $MgCl_2$ und $CoCl_2$ auf etwa 800° zunächst unter Abgabe des Konstitutionswassers in „wasserfreien Pyrophyllit“ $Al_2(Si_4O_{10})O$ übergeht, der dann mit den gleichzeitig entstandenen Oxyden des Mg und Co Verbindungen $MeAl_2(Si_4O_{10})O_2$ bilden sollte. Von diesen Annahmen, die aus rein chemischen Untersuchungen gefolgert wurden, konnte inzwischen durch Röntgenaufnahmen die Existenz des „wasserfreien Pyrophyllits“³⁾ bestätigt werden. Die beiden anderen Folgerungen, das gleichartige Verhalten von $CoCl_2$ und $MgCl_2$ und die Bildung von Verbindungen $MeAl_2(Si_4O_{10})O_2$ lassen sich aber nicht aufrecht erhalten. Vielmehr verhalten sich $MgCl_2$ und $CoCl_2$ dem Pyrophyllit gegenüber verschieden. Mit $CoCl_2$ entsteht Co-Spinell $CoO \cdot Al_2O_3$ und SiO_2 , mit $MgCl_2$ Kieselsäure und Cordierit, $MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 2,5 SiO_2$.

A. Das Verhalten von Pyrophyllit gegen schmelzendes $MgCl_2$

In der ersten Arbeit dieser Untersuchungsreihe (l. c., S. 369) wurde gezeigt, daß der Pyrophyllit mit wasserfreiem $MgCl_2$ ein Produkt gibt, das nach dem Behandeln mit verdünnter HCl sehr nahe die Zusammensetzung $MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 4 SiO_2$ hat. Von HCl wird das Produkt nur sehr langsam angegriffen. Auch 1%iges NaOH greift

¹⁾ E. THILO, Z. anorg. u. allg. Chem. **212** (1933), 369.

²⁾ E. THILO, Z. anorg. u. allg. Chem. **225** (1935), 49.

³⁾ E. THILO u. H. SCHÜNEMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. **230** (1937), 321.

nur schwach an. Nach einer solchen Behandlung enthält der Rückstand pro 4 Mol SiO_2 1,087 Mol Al_2O_3 , 1,192 Mol MgO und 0,210 Mol H_2O . Auf Grund dessen wurde das Reaktionsprodukt für eine einheitliche Verbindung gehalten und angenommen, daß sie aus dem Pyrophyllit durch Besetzung der freien Plätze in der Al-Lage mit Mg an Stelle der beiden H-Atome, also unter Erhaltung des Gitters, hervorgeht. Für diesen Fall hätte das Produkt kristallbaumäßig dem Talk weitgehend ähnlich sein müssen. Um dies nachzuweisen, wurden jetzt die Produkte röntgenographisch untersucht. Die Technik der Herstellung und Auswertung der Aufnahmen war die gleiche, wie die kürzlich (l. c., S. 321) angegebene.

In Tabelle 1 sind die Intensitäten und Linienabstände auf den Aufnahmen zweier typischer Reaktionsprodukte und die entsprechenden Daten von wasserfreiem Pyrophyllit (Spalte 1), der, wie l. c. gezeigt, mit dem Talk praktisch übereinstimmt, von Cordierit (Spalte 4), Cristobalit (Spalte 5) und Mullit (Spalte 6) zusammengestellt. In Spalte 2 stehen die Daten eines aus MgCl_2 mit Pyrophyllit bei 810° erhaltenen Produktes, das zunächst mit verdünnter HCl ausgekocht und dann 2 Stunden mit 2%iger NaOH und 1 Stunde mit 6%iger HCl auf dem Wasserbad behandelt wurde. In Spalte 3 die Daten eines ebenfalls bei 810° hergestellten, aber nach dem Behandeln mit verdünnter HCl 2 Stunden auf 1300° erhitzten Materials.

Bei den Intensitätsangaben bedeuten sst = sehr stark, st = stark, s = schwach, ss = sehr schwach.

Aus der Tabelle geht zunächst hervor, daß das Reaktionsprodukt des Pyrophyllits mit MgCl_2 eine große Zahl von DEBYE-Linien mit dem wasserfreien Pyrophyllit (Py⁻) und damit auch mit dem Talk gemeinsam hat. Außerdem finden sich alle starken Py⁻-Linien im Mg-Produkt wieder. Es wurde daher zunächst vermutet, daß bei der Reaktion neben einer talkähnlichen Substanz noch eine oder mehrere andere Verbindungen entstehen, und daher nach Mineralien gesucht, deren Diagramme das Auftreten der nicht mit dem Py⁻ übereinstimmenden Linien zu deuten gestatten. Zu diesem Zweck wurden Aufnahmen von Quarz, Korund, Muscovit, Phlogopit, Chlorit, Antophyllit, Hornblende, Enstatit und Olivin hergestellt. Es waren zwar in allen, meist sehr linienreichen Diagrammen stets einige Linien zu finden, die mit denen des Mg-Produktes übereinstimmten, aber stets waren eine große Zahl von starken Linien der Vergleichssubstanzen auf den Diagrammen des Produktes nicht vertreten, so daß Identität ausgeschlossen war. Eine unerwartete Lösung des Problems ergaben aber Aufnahmen von Cordieritproben. Die Cordieritdiagramme (Spalte 4) enthalten nämlich sowohl die im Py⁻ nicht vorhandenen Linien des Reaktionsproduktes, als auch gleichzeitig fast alle Linien

des wasserfreien Pyrophyllits und stimmen daher fast vollständig mit den Diagrammen des Reaktionsproduktes überein.

Tabelle 1

	1	2	3	4	5	6
	Pyrophyllit 2 ^h 1050° erhitzt	Pyrophyllit + MgCl ₂ , 6 ^h 810° erhitzt	Pyrophyllit + MgCl ₂ , 6 ^h 810°, 2 ^h 1300° erhitzt	Cordierit (Bamble Nor- wegen)	Cristobalit (Dinasstein)	Mullit
st	18,4	s	18,2		s	
sst	19,6	st	19,6	ss	19,6	
s	20,6	st	21,0	st	20,8	sst 21,3
s	21,9	sst	22,4	sst	22,6	sst 22,7
		s	25,4	s	25,2	ss 25,2
		sst	27,1	sst	27,0	sst 27,1
sst	27,8	s	27,6	ss	28,5	ss 27,6
				ss	28,4	
sst	29,8	sst	29,0	st	29,0	sst 29,1
		sst	30,3	st	30,0	sst 30,7
				sst	32,0	st 31,6
			s	sst	34,1	sst 33,8
s	35,7	s	36,0	s	36,2	ss 35,0
s	37,3	s	37,6	sst	37,6	sst 36,2
		st	39,2	ss	40,1	s 37,7
s	41,5	ss	41,0	st	41,7	st 39,9
s	42,0	ss	42,4		s	sst 41,5
s	43,1	st	43,6	st	43,4	
s	44,4	ss	44,9	s	45,2	s 43,3
				s	47,3	ss 45,6
ss	48,0	s	47,8		s	47,9
st	49,6	s	49,1	s	49,1	st 48,9
		ss	50,0	ss	50,4	ss 50,2
			s	s	51,3	
ss	53,5			sst	54,2	ss 52,8
sst	56,0	sst	55,0	s	55,1	ss 53,8
		sst	56,0	st	57,4	sst 54,6
ss	58,2	st	58,7	st	58,4	s 55,0
sst	60,2	ss	59,9	ss	59,4	
ss	61,5	ss	61,3	sst	61,6	ss 59,6
				ss	62,4	sst 61,1
st	64,8	st	63,1	s	62,3	sst 61,4
		s	64,3	sst	63,3	
		s	65,2	st	64,2	ss 64,3
st	67,1	s	67,4	st	65,2	s 65,4
s	68,4			st	67,3	
sst	71,5	s	70,0	s	67,4	ss 66,5
				s	69,5	
ss	72,8	ss	72,0	s	71,4	ss 67,8
s	74,7	ss	73,2	ss	72,6	ss 69,4
			s	75,0	ss	70,4
				ss	73,5	s 71,4
				ss	74,8	ss 73,5
				s	74,8	s 73,5
				s	74,8	st 74,6

Einige Ausnahmen sind von besonderem Interesse. Es sind dies die Linien 19,6, 27,6, 56,0 und 59,9 des Reaktionsproduktes, die auf dem Cordieritdiagramm keine oder höchstens sehr schwache, auf den Py⁻-Diagrammen aber besonders starke Analoga haben. Das Auftreten dieser Linien bei dem Mg-Produkt zeigt, daß in letzterem noch etwas wasserfreier, nicht in Reaktion getretener Pyrophyllit enthalten ist.

In der vorigen Abhandlung (l. c., S. 321) wurde gezeigt, daß wasserfreier Pyrophyllit beim Erhitzen auf Temperaturen über 1150° zersetzt wird und in Mullit und Cristobalit übergeht. Da, wie aus der vorliegenden Arbeit hervorgeht, bei der Reaktion von Pyrophyllit mit MgCl₂ außer Cordierit MgO·Al₂O₃·2,5SiO₂ nach der Gleichung $\text{Al}_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 + \text{MgCl}_2 = \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{SiO}_2 + 2\text{HCl} + 1,5\text{SiO}_2$ auch noch freie Kieselsäure entstehen muß, so war zu erwarten, daß ein bei 1300° gebrühtes Reaktionsprodukt nicht mehr die Linien des Py⁻, sondern neben den Linien des Cordierits die von Cristobalit und Mullit zeigt. Daß dies der Fall ist, beweist ein Vergleich der Spalten 3, 4, 5 und 6 von Tabelle 1. Es ergibt sich dabei, daß in den hochgebrühten Produkten die vorher dem Py⁻ zugeschriebenen Linien verschwunden oder (Linie 19,6) sehr schwach geworden sind, der Stärke der gleichen Linie im Cordierit entsprechend.

Weiterhin erkennt man, daß viele Linien des Cristobalits und Mullits mit denen des Cordierits übereinstimmen, daß aber starke Cristobalit- und Mullitlinien, die beim Cordierit keine Analoga haben, in dem hochgebrühten Glühprodukt neu oder verstärkt auftreten.

Für Cristobalit sind es besonders deutlich die Linien 32,0, 37,6, 61,6, für Mullit die Linien 36,2, 41,5, 54,6, 61,6.

Ob in den Produkten auch gleichzeitig Spinell vorhanden ist, läßt sich röntgenographisch nicht sicher nachweisen, da die Spinelllinien mit Cordieritlinien zusammenfallen. Eine Ausnahme macht die Spinelllinie 31,7, die sowohl auf der Cordierit- als auch den Aufnahmen des Mg-Produktes keine Analoga hat, woraus wahrscheinlich auf die Abwesenheit von Spinell zu schließen ist.

Nach diesen Ergebnissen ist also anzunehmen, daß sich der Pyrophyllit Al₂(Si₄O₁₀)(OH)₂ mit MgCl₂ in Cordierit MgO·Al₂O₃·2,5H₂O und freie Kieselsäure umwandelt. Neben dem Cordierit als Hauptprodukt befindet sich in der Substanz eine kleine Menge nicht umgesetzten wasserfreien Pyrophyllits, die beim Erhitzen auf über 1150° in Mullit und Cristobalit übergeht. Ebenso geht die bei der Cordieritbildung frei werdende Kieselsäure erst bei etwa

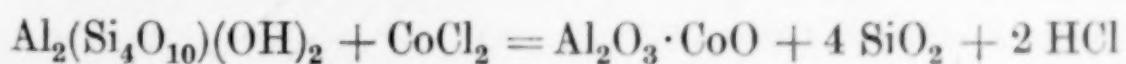
1100° in Cristobalit über und ist röntgenographisch daher erst in den hoch erhitzten Produkten nachzuweisen.

Auf Grund dieser Befunde wurde versucht, durch Behandeln der Glühprodukte mit Natronlauge und Salzsäure zu Substanzen mit der Zusammensetzung des Cordierits zu kommen. Dies war aber nur sehr angenähert möglich, denn — wie auch schon früher (l. c.) nachgewiesen — löst sich aus den Umsetzungsprodukten zwar stets relativ mehr SiO_2 als Al_2O_3 und MgO , aber auch letztere finden sich immer im Filtrat, so daß auf rein chemischem Wege kein eindeutiger Nachweis der Cordieritbildung zu führen ist.

B. Die Reaktion des Pyrophyllits mit CoCl_2

Einfacher als beim Mg-Produkt ergibt sich die Deutung der Reaktion des Pyrophyllits mit schmelzendem CoCl_2 . Die wie früher (l. c. 1, S. 369) hergestellten Umsetzungsprodukte zeigen nämlich eindeutig Diagramme, die identisch mit solchen von Co-Spinell sind. Zwar finden sich auf den (der verwendeten $\text{Cu K}\alpha$ -Strahlung wegen) recht dunklen Filmen von bei 800° hergestellten und mit HCl ausgekochten Produkten neben den sehr starken Spinelllinien einige wenige ganz schwache, sehr schwer zu vermessende Linien, die sich nicht sicher identifizieren ließen. Wurden solche Produkte bei 1200° geglüht und darauf eine Stunde lang mit 2%iger NaOH und anschließend $\frac{1}{4}$ Stunde mit 6%iger HCl auf dem Wasserbad behandelt, so hinterblieben rein blaue Pulver, deren Diagramme mit denen von Spinell vollkommen identisch sind. Dem Röntgenbefund entsprechend, sind in den NaOH- und HCl-Filtraten stets nur je 1 bis 1,5% CoO und Al_2O_3 neben 30—50% SiO_2 (bezogen auf das Rohprodukt) enthalten. Die Rückstände enthielten neben einem Mol Spinell etwa 0,4 Mol SiO_2 und 0,25 Mol überschüssiges Al_2O_3 . Wegen der Eindeutigkeit der Röntgenbefunde wurde auf eine vollkommene Reinigung der Spinellpräparate verzichtet.

Die Reaktion des Pyrophyllits mit CoCl_2 verläuft also nach der Gleichung



unter Bildung von Spinell und Kieselsäure.

Die Reaktionen von Pyrophyllit und wasserfreiem Pyrophyllit mit Chloriden und Oxyden zweiwertiger Metalle werden weiter untersucht.

C. Zusammenfassung

Durch DEBYE-Aufnahmen konnte jetzt nachgewiesen werden, daß der Pyrophyllit $\text{Al}_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ mit MgCl_2 und CoCl_2 bei etwa 800° verschieden reagiert, und zwar bildet sich mit MgCl_2 fast quantitativ Cordierit neben freier Kieselsäure, mit CoCl_2 Kieselsäure und Co-Spinell.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für Bereitstellung von Mitteln zur Durchführung dieser Arbeit.

Berlin, Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Januar 1937.

erden,
etwa
quanti-
e und

ereit-

Membran oder Fritte für die Messungen mit der Dialysenmethode

Von H. BRINTZINGER und H. BEIER

Die Entdeckung der die Dialyse regelnden Gesetze¹⁾, durch welche die bisher nur präparativen oder qualitativen Zwecken dienende Dialyse zu einer für die Untersuchung der Stoffe im gelösten Zustand, insbesondere zur Bestimmung von Ionengewichten und Molekulargewichten²⁾, besonders brauchbaren physikalisch-chemischen Meßmethode entwickelt wurde, zog notwendigerweise sofort die Frage nach der geeigneten Membran nach sich.

Wir hatten für unsere ersten Untersuchungen „Pergamentpapier zur Dialyse“ angewandt, stellten aber fest, daß dieses nicht nur verhältnismäßig schwer durchlässig ist, also kleine Dialysenkoeffizienten verursacht, sondern auch verschieden großen Molekülen gegenüber eine verschiedenartige Bremswirkung besitzt³⁾. Infolgedessen suchten wir für die Durchführung exakter Messungen brauchbare Membranen und fanden solche in den bis dahin nur als Verpackungsmaterial dienenden Cellulosefolien „Cellophane“⁴⁾ und „Kuprophan“⁵⁾. Diese, insbesondere Kuprophan, besitzen infolge ihrer geringen Stärke — Kuprophan (Qualität 15: 10 μ), Cellophane (Qualität 300: 20 μ) — eine außerordentlich hohe Durchlässigkeit. Dadurch werden sehr hohe Werte für die Dialysenkoeffizienten erhalten, wodurch die Genauigkeit der Ionengewichts- und Molekulargewichtsbestimmungen erhöht wird. Auch die selektive Bremswirkung gegenüber ver-

¹⁾ H. BRINTZINGER, Z. anorg. u. allg. Chem. **168** (1927), 145, 150; **172** (1928), 426.

²⁾ H. BRINTZINGER u. Mitarbeiter, Z. anorg. u. allg. Chem. **184** (1929), 98; **196** (1931), 33; Naturwiss. **18** (1930), 354. Weitere Literatur: Z. anorg. u. allg. Chem. **228** (1936), 77.

³⁾ H. BRINTZINGER u. W. BRINTZINGER, Z. anorg. u. allg. Chem. **196** (1931), 33.

⁴⁾ H. BRINTZINGER u. Mitarbeiter, Z. anorg. u. allg. Chem. **181** (1929), 247; **196** (1931), 33; Naturwiss. **18** (1930), 354.

⁵⁾ H. BRINTZINGER u. H. OSSWALD, Koll.-Ztschr. **70** (1935), 198.

schieden großen Molekülen wird wesentlich geringer, gegenüber anorganischen Ionen ist sie überhaupt nicht vorhanden.

Außer diesen sehr leicht durchlässigen Cellulosemembranen haben wir als durchlässige Wand auch Glasfritten des Glaswerkes Schott und Gen., Jena, anzuwenden versucht, in der Annahme, daß sich die Fritten infolge ihrer verhältnismäßig weiten Poren besonders zur Bestimmung der Teilchengewichte kolloiddisperser Einzelteilchen eignen würden. Anfänglich verwendeten wir Glaszyylinder mit oben nach außen umgebogenem Rand und am unteren Ende eingeschmolzener Glasfritte G 5 bzw. G 4 und führten unsere Messungen hiermit genau so aus wie bei der Verwendung der Cellulosemembranen. Später, nach Bekanntwerden der NORTHROP-Zelle¹⁾, die inzwischen schon von mehreren Fachgenossen²⁾ zur Bestimmung von Molekulargewichten, insbesondere organischer Stoffe, benutzt wurde, bedienten wir uns auch dieses Gerätes.

Die Porenweite der weiteren Fritte G 4 schwankt zwischen 4,7 und $6,2\text{ }\mu$, ist also außerordentlich groß. Man sollte infolgedessen annehmen, daß ein gelöster Stoff mit sehr großer Geschwindigkeit aus dem Dialysator durch die Fritte in die Außenflüssigkeit diffundiere und dadurch sehr hohe Werte für die Dialysenkoeffizienten sich ergeben würden. Überraschenderweise sind aber die Dialysenkoeffizienten, selbst bei Verwendung der Fritte G 4, schon für Stoffe mit niedrigem Molekulargewicht äußerst gering. Dies ändert sich auch nicht, wenn als Lösungsmittel an Stelle von Wasser organische Flüssigkeiten, wie z. B. Benzol, angewandt werden.

Die in den Tabellen 1—3 aufgeführten Versuchsergebnisse erläutern dies am besten. In die Tabelle 1 sind die unter Verwendung einer Glasfritte G 4 und einer Kuprophanmembran (Qualität 15) nach $\lambda = \frac{\log c_0 - \log c_t}{t \cdot \log e}$ erhaltenen Dialysenkoeffizienten und Werte für $K = \lambda \cdot \sqrt{M}$ der in Wasser gelösten Stoffe Glycerin, Glucose und Rohrzucker aufgenommen. Sämtliche übrigen Versuchsbedingungen,

¹⁾ J. H. NORTHROP u. M. L. ANSON, Journ. Gen. Physiol. **12** (1929), 543. Vgl. auch P. H. PRAUSNITZ, Glas- und keramische Filter im Laboratorium für Filtration, Gasverteilung, Dialyse, Extraktion. Leipzig 1933.

²⁾ J. W. McBAIN u. T. H. LIU, Journ. Am. chem. Soc. **53** (1931), 59; J. W. McBAIN, C. R. DAWSON u. H. A. BARKER, Journ. Am. chem. Soc. **56** (1934), 1021; W. E. LEPESCHKIN, Journ. phys. Chem. **36** (1932), 2625; M. E. L. McBAIN, Journ. Am. chem. Soc. **55** (1933), 545; F. NORD u. F. E. M. LANGE, Naturwiss. **23** (1935), 722; K. ZEILE, Biochem. Ztschr. **285** (1935), 347; F. E. M. LANGE u. F. NORD, Biochem. Ztschr. **278** (1935), 173; **281** (1935), 444.

wie Temperatur, spezifische Membranfläche, Volumen von Außen- und Innenflüssigkeit, wurden völlig gleich gehalten, um lediglich den verschiedenen großen Einfluß der durchlässigen Wand zum Ausdruck kommen zu lassen.

Tabelle 1¹⁾

Substanz	Molekulargewicht	Fritte G 4		Kuprophan	
		λ	$K = \lambda \sqrt{M}$	λ	$K = \lambda \sqrt{M}$
Glycerin	92	0,031	0,297	0,880	8,44
Glucose	180	0,010	0,134	0,614	8,24
Rohrzucker	342	0,007	0,129	0,440	8,14

Benützt man statt Wasser ein organisches Lösungsmittel, so werden die mit dem Glasfrittendialysator erhaltenen Dialysenkoeffizienten ebenfalls sehr klein gefunden. In die Tabelle 2 sind die bei Anwendung von Benzol als Lösungsmittel und eines Glasfritten-dialysators G 4 erhaltenen Dialysenkoeffizienten und K -Werte von Azobenzol, Alizarin, Nitrosodimethylanilin und Phenanthrenchinon aufgenommen.

Tabelle 2^{1) 2)}

Substanz	Molekulargewicht	Fritte G 4	
		λ	$K = \lambda \sqrt{M}$
Azobenzol.	182	0,028	0,378
Alizarin.	240	0,024	0,372
Nitrosodimethylanilin . . .	150	0,034	0,416
Phenanthrenchinon	208	0,026	0,375

Einen Vergleich zwischen den Werten für die Dialysenkoeffizienten und K , die sich bei sonst völlig gleichen Versuchsbedingungen mit Hilfe einer NORTHROP-Zelle sowie eines mit Kuprophan (Qual. 15) bespannten Dialysators für o-, m- und p-Nitrophenol, in Wasser gelöst ergeben, zeigt Tabelle 3.

Tabelle 3³⁾

Substanz	Molekulargewicht	Northropzelle Fritte G 4		Kuprophan	
		λ	$K = \lambda \sqrt{M}$	λ	$K = \lambda \sqrt{M}$
o-Nitrophenol	139	0,015	0,177	0,939	11,07
m-Nitrophenol	139	0,016	0,189	0,928	10,94
p-Nitrophenol	139	0,017	0,200	0,944	11,13

¹⁾ Diese Untersuchungen wurden bei 18° C ausgeführt.

²⁾ Untersuchungen mit Benzol als Lösungsmittel und Cellophan bzw. Kuprophan als Membranen lassen sich nicht durchführen, da diese Membranen gegenüber benzolischen und ähnlichen Lösungen undurchlässig sind. Dagegen können mit anderen Lösungsmitteln, z. B. Methylalkohol, Messungen gemacht werden.

³⁾ Diese Untersuchung wurde bei 25° C ausgeführt.

Aus allen drei Tabellen ergibt sich immer wieder das gleiche: daß die unter Verwendung eines gewöhnlichen Glasfrittendialysators oder einer NORTHROP-Zelle erhaltenen Dialysenkoeffizienten überaus klein sind im Vergleich zu den Dialysenkoeffizienten, die mit Hilfe eines mit Kuprophan bespannten Dialysators erzielt werden. Dies ist aber für eine Molekular- oder Ionengewichtsbestimmung von größtem Nachteil, da die Fehler bei sehr kleinen Dialysenkoeffizienten sehr groß werden¹⁾. Aus diesem Grunde haben wir bei unseren Untersuchungen über geeignete Membranen die viel zu wenig durchlässigen Fritten verworfen und nach sehr gut durchlässigen Membranen gesucht, die wir auch in Cellophan (Qualität 300) und insbesondere in Kuprophan (Qualität 15) gefunden haben.

Überraschend ist die sehr geringe Diffusionsgeschwindigkeit durch die Glasfritte, obwohl die Flüssigkeit, wenn ihr hierzu Gelegenheit geboten ist, verhältnismäßig rasch durch sie hindurchzufließen vermag. Durch die Cellophan- oder Kuprophanmembranen fließt hingegen auch bei beträchtlichem hydrostatischem Überdruck keine meßbare Flüssigkeitsmenge, trotzdem ist infolge der sehr großen Porenzahl und geringen Porenänge die Diffusionsgeschwindigkeit durch diese Membranen sehr groß. Vermutlich hat die Glasfritte den gelösten Stoffen gegenüber auch adsorbierende Eigenschaften, während sich solche bei den Cellophan- und Kuprophanmembranen nicht bemerkbar machen.

¹⁾ Ein gewisser Ausgleich ist dadurch möglich, daß als Zeiteinheit für die Dauer der Dialyse mit Glasfritten größere Zeiträume gewählt werden, z. B. statt 1 Stunde 1 Tag.

Jena, Anorganische Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Januar 1937.

**Das Verhalten der unterphosphorigen Säure
sowie der phosphorigen Säure und ihrer Monoester zu Jod
Eine vergleichende kinetische Studie**

Von PAUL NYLÉN

Mit 4 Figuren im Text

Die phosphorhaltigen Verbindungen, die ein direkt an Phosphor gebundenes Wasserstoffatom enthalten, zeigen in ihrem Verhalten zu Oxydationsmitteln mehrere interessante und sich teilweise widersprechende Eigentümlichkeiten. Unterphosphorige Säure zeichnet sich bekanntlich durch sehr starke Reduktionsfähigkeit gegen Metallsalze (Salze von Edelmetallen, Cu, Hg, Co u. a.) aus. In stark saurer wäßriger Lösung setzt sie sich verhältnismäßig rasch mit Jod um, in neutraler und schwach saurer wäßriger Lösung hingegen wird sie von Jod nicht beeinflußt. Die phosphorige Säure hinwieder, welche bei weitem nicht so große Reduktionsfähigkeit gegen Metallsalze wie die unterphosphorige Säure besitzt, reagiert mit Jod in stark saurer wäßriger Lösung nur langsam, in Lösungen mit $\text{pH} > 5$ aber sehr rasch. Die Monoalkylester der phosphorigen Säure wirken nicht einmal auf Silber- und Quecksilbersalz reduzierend, reagieren aber in stark saurer Lösung rascher als die freie Säure mit Jod, während sie in neutraler und schwach saurer Lösung unmeßbar langsam mit Jod reagieren. Die Dialkylester der phosphorigen Säure schließlich reagieren rasch mit Jod, sowohl in saurer als auch in neutraler Lösung, während ihre Reduktionsfähigkeit gegen Metallsalze wie Silbernitrat und Quecksilberchlorid so gering ist, daß man unter gewissen Verhältnissen salzartige Verbindungen der Diester mit den genannten Metallen isolieren kann¹).

Zwecks Ermöglichung eines tieferen Verständnisses dieser einander teilweise widersprechenden Verhältnisse schien es von Interesse, die Kinetik der Reaktion der oben genannten phosphorhaltigen Verbindungen mit Jod zu untersuchen. Bei der vorliegenden Arbeit standen zunächst zwei Fragen im Vordergrund: 1. In welcher

¹) P. NYLÉN, Diss. Upsala 1930, S. 19 und 29.

Ladungsform reagieren die Verbindungen mit Jod? 2. Ist es möglich, als Vorstadium des Umsatzes mit Jod eine Umlagerung in eine reaktivere Form anzunehmen und ist bejahendenfalls diese Umlagerung einer allgemeinen Säure- und Basenkatalyse unterworfen?

Des Vergleiches halber wurde in mehreren Fällen auch die Reaktion mit Brom einer vorläufigen Untersuchung unterzogen, um eine Auffassung darüber zu ermöglichen, ob Brom- und Jodreaktion prinzipiell gleichartig sind oder nicht.

Unterphosphorige Säure und Jod

Kinetische Messungen über die Reaktion der unterphosphorigen Säure mit Jod in wässriger Lösung sind von STEELE¹⁾ und später eingehender von MITCHELL²⁾ ausgeführt worden. Insbesondere durch die Arbeiten des letzteren Forschers kann als festgestellt betrachtet werden, daß der Umsatz in zwei Stadien erfolgt, nämlich zunächst eine in bezug auf die Säure unimolekulare Umwandlung von H_3PO_2 in eine reaktive Form, die dann mit Jod, und zwar überwiegend mit Jod als Trijodion reagiert. Wenn die Jodkonzentration größer als 0,02 normal ist, verläuft die zweite Stufe rasch im Vergleich zur ersten, und letztere ist daher geschwindigkeitsbestimmend. Der gesamte Reaktionsverlauf läßt sich dann durch das unimolekulare Zeitschema beschreiben. In späteren Arbeiten hat MITCHELL³⁾ gefunden, daß die Reaktion der unterphosphorigen Säure mit Quecksilberchlorid bzw. Kupferchlorid und Silbernitrat ebenfalls über eine reaktive Form der Säure als Zwischenglied verläuft. Interessant ist der Umstand, daß die unimolekulare Geschwindigkeitskonstante der primären Reaktionsstufe (Umlagerung in die reaktive Form) bei der Jodreaktion unter sonst analogen Bedingungen gleich ist mit der bei der Reaktion mit den genannten drei Metallsalzen. In seiner letzten Arbeit über diese Fragen vertritt MITCHELL die Ansicht, es sei am wahrscheinlichsten anzunehmen, daß die Umwandlung ihrer Natur nach eine prototrope Umlagerung in eine Säure $HP(OH)_2$ mit koordinativ dreiwertigem Phosphor sei. Nach MITCHELL's Ansicht sprechen seine Messungen bei etwas verschiedener Azidität dafür, daß die nicht dissozierte Säure die reagierende Form darstellt. Dazu

¹⁾ B. D. STEELE, Journ. chem. Soc. London **91** (1907), 1641.

²⁾ A. D. MITCHELL, Journ. chem. Soc. London **117** (1920), 1322.

³⁾ A. D. MITCHELL, Journ. chem. Soc. London **119** (1921), 1266; **121** (1922), 1624; **123** (1923), 629.

ist jedoch zu bemerken, daß seine Aziditätsbestimmungen auf Leitfähigkeitsmessungen fußten, weshalb MITCHELL's diesbezügliche Schlüsse mit einer gewissen Vorsicht aufzunehmen sind.

Zwecks sicherer Klarlegung des Zusammenhangs der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Wasserstoffionenkonzentration habe ich daher neue Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit beim Umsatz von unterphosphoriger Säure mit Jod ausgeführt. Dabei wurde die Azidität durch Zusatz wechselnder Mengen Salzsäure innerhalb ziemlich weiter Grenzen variiert. Durch Zusatz von Natriumchlorid wurde die Ionenstärke in allen Lösungen auf $\mu = 2$ eingestellt. Die Anfangskonzentration der Reaktionsteilnehmer betrug:

$$[\text{H}_3\text{PO}_2] \sim 0,0075 \text{ und } [\text{J}_2] + [\text{J}_3^-] \sim 0,02;$$

es wurde nur etwa ein Drittel des Reaktionsablaufes verfolgt. Man erhält somit in diesem Falle unmittelbar die unimolekulare Geschwindigkeitskonstante der prototropen Umlagerung.

Die Dissoziationskonstante der unterphosphorigen Säure wurde in besonderen Versuchen potentiometrisch mit der Wasserstoffelektrode in ungefähr halbneutralisierten Lösungen von H_3PO_2 und mit Zusatz von NaCl bis zur Ionenstärke $\mu = 2$ bestimmt. Die Messungen wurden auf eine Lösung von Salzsäure und NaCl mit dem totalen Elektrolytgehalt 2 molar bezogen. Die Menge der Salzsäure wurde so gewählt, daß die Bezugslösung und die Versuchslösung etwa dasselbe Potential zeigten. Die Wasserstoffionenkonzentration der Bezugslösung wurde gleich der Normalität der Salzsäure gesetzt. Die gefundene Dissoziationskonstante kann somit als Konzentrations-Dissoziationskonstante bezeichnet werden. Es kann hier darauf hingewiesen werden, daß sich bei Messungen mit der Chinhydronelektrode Werte der Dissoziationskonstante K ergaben, die mit denen mit der Wasserstoffelektrode erhaltenen übereinstimmten. Das Potential der Wasserstoffelektrode schien jedoch etwas konstanter und sicherer reproduzierbar zu sein; die in Tabelle 1 wiedergegebenen Versuchsergebnisse beziehen sich daher nur auf Messungen mit der Wasserstoffelektrode.

Tabelle 1
Die Dissoziationskonstante K der unterphosphorigen Säure bei 20°

h	$[\text{H}_3\text{PO}_2]$	$[\text{H}_2\text{PO}_2^-]$	$[\text{NaCl}]$	K
0,0120	0,00278	0,0173	1,98	0,075
0,0121	0,00267	0,0174	1,98	0,079
0,0249	0,00985	0,0303	1,97	0,077
0,0208	0,00870	0,0314	1,97	0,075
Mittel				0,076
25*				

Die Wasserstoffionenkonzentration h in den kinetischen Lösungen wurde aus den bekannten Konzentrationen von NaH_2PO_2 und HCl mit Benützung des Mittelwertes der Dissoziationskonstante K berechnet. Die Ergebnisse der kinetischen Versuche sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Die in Spalte 5 der Tabelle angeführte unimolekulare Geschwindigkeitskonstante k wurde graphisch bestimmt (in einigen Fällen wurde zwecks Überprüfung k nach der klassischen Formel berechnet, wobei sich Übereinstimmung mit den graphisch ermittelten Werten ergab). Der in Tabelle 2 angeführte Dissoziationsrest $1 - \alpha$ wurde in gewöhnlicher Weise aus h und K berechnet.

Tabelle 2
Reaktionsgeschwindigkeit beim Umsatz von H_3PO_2 mit Jod in Salzsäure bei 20°
[H_3PO_2] = 0,00748 (tot.); $[\text{J}_2] + [\text{J}_3^-] = 0,02$; $[\text{KJ}] = 0,1$

[HCl]	[NaCl]	h	$1 - \alpha$	k	k Mittel	$\frac{k}{1 - \alpha}$	$\frac{k}{h(1 - \alpha)}$
1,000	0,89	0,993	0,929	0,0728	0,0727	0,0782	0,0784
1,000	0,89	0,993	0,929	0,0725	0,0727	0,0782	0,0784
0,500	1,39	0,494	0,867	0,0463	0,0464	0,0535	0,108
0,500	1,39	0,494	0,867	0,0464	0,0464	0,0535	0,108
0,500	1,39	0,494	0,867	0,0465	0,0464	0,0535	0,108
0,2617	1,63	0,256	0,771	0,0251	0,0251	0,0326	0,127
0,2617	1,63	0,256	0,771	0,0251	0,0251	0,0326	0,127
0,1028	1,79	0,0986	0,564	0,00835	0,00835	0,0148	0,150
0,1028	1,79	0,0986	0,564	0,00835	0,00835	0,0148	0,150
0,0467	1,84	0,0440	0,367	0,00273	0,00273	0,0075	0,169
0,0120	1,88	0,0111	0,127	0,0003	0,0003	0,0024	0,21

Aus Spalte 7 der Tabelle ist zu entnehmen, daß sich die experimentellen Werte mit der Annahme einer spontanen Umlagerung der nicht dissoziierten Säure nicht in Einklang bringen lassen¹⁾. Aus Spalte 8 ergibt sich, daß auch die Annahme einer durch Wasserstoffionen katalysierten Umlagerung der nicht dissoziierten Säure mit den Versuchsergebnissen nicht übereinstimmt. Auch durch Kombination dieser beiden Reaktionsmöglichkeiten läßt sich der Reaktionsverlauf nicht zufriedenstellend beschreiben; in diesem Falle müßte nämlich $\frac{k}{1 - \alpha}$ mit h geradlinig variieren, was jedoch nicht der Fall ist (vgl. Fig. 1). Der Umstand, daß die Kurve im großen und ganzen gegen Origo geht, zeigt, daß die Spontanreaktion geringfügig

¹⁾ Die Annahme, daß eine von Wasserstoffionen katalysierte Reaktion am Anion stattfindet, führt mathematisch betrachtet zu derselben Bedingung, daß nämlich der Ausdruck $\frac{k}{1 - \alpha}$ konstant sein muß.

ist. Der Verlauf der Kurve ließe sich am einfachsten durch die Annahme erklären, daß der Katalysekoefizient der Wasserstoffionenkatalyse mit wachsender Wasserstoffionenkonzentration abnimmt. Eine derartige Abnahme des Effektes der Wasserstoffionen ist bei der ebenfalls mit einer prototropen Umlagerung verknüpften Verseifung der Dialkylphosphite festgestellt worden¹⁾.

Um zu untersuchen, ob die Umlagerung von Säuren im allgemeinen katalysiert wird, wurden einige Messungen in Pufferlösungen von Orthophosphorsäure (Tabelle 3) und Zitronensäure (Tabelle 4) ausgeführt. Auch bei diesen Versuchen wurde die Ionenstärke immer durch NaCl-Zusatz auf $\mu = 2$ eingestellt. Die Dissoziationskonstanten K_A der beiden Puffersäuren bei dieser Ionenstärke wurden potentiometrisch bestimmt und die Messungen dabei ebenfalls auf eine Lösung von $HCl + NaCl$ bis $\mu = 2$ bezogen. Der auf die Wasserstoffionenkatalyse zurückzuführende Anteil der Ge-

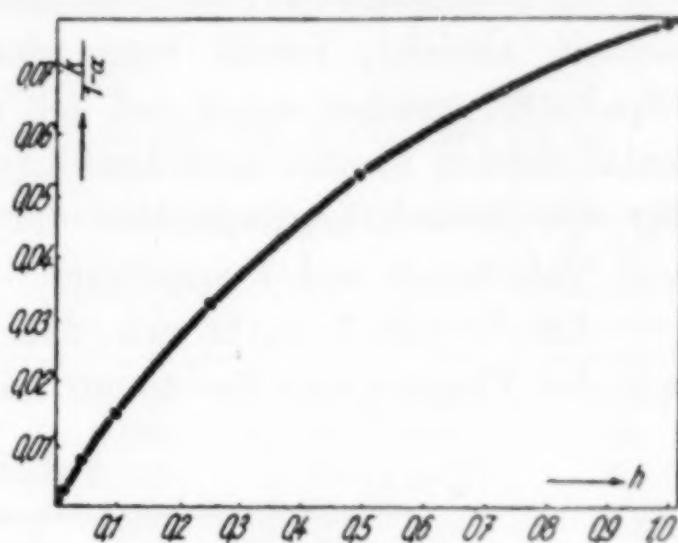


Fig. 1

Tabelle 3
Die Reaktion $H_3PO_2 + J_3^-$ in Phosphatpuffer
[H_3PO_2] $\sim 0,0075$; $[J_2 + J_3^-] = 0,02$; $KJ = 0,1$; $\mu = 2$

[H_3PO_4]	[$H_2PO_4^-$]	$h \cdot 10^4$	$1 - \alpha$	$k \cdot 10^4$	$\frac{k}{1 - \alpha} \cdot 10^3$	$k_H \cdot h \cdot 10^3$	$\left(\frac{k}{1 - \alpha} - k_H \cdot h \right) \cdot 10^3$	$k_A \cdot 10^3$
0,0473	0,0725	127	0,143	9,8	6,8	2,7	4,1	8,7
0,1047	0,135	153	0,168	20,0	11,9	3,0	8,9	8,5
0,0508	0,109	92	0,108	7,6	7,0	2,2	4,8	9,4
0,1096	0,210	104	0,120	13,1	10,9	2,5	8,4	7,7
0,0601	0,060	199	0,207	18,3	8,8	3,7	5,1	8,5
0,1350	0,105	253	0,250	38,5	15,4	4,7	10,7	7,9

Tabelle 4
Die Reaktion $H_3PO_2 + J_3^-$ in Zitronensäurepuffer
[H_3PO_2] $\sim 0,0075$; $[J_2] + [J_3^-] = 0,02$; $KJ = 0,1$; $\mu = 2$

[$C_6H_8O_7$]	[$C_6H_7O_7^-$]	$h \cdot 10^5$	$1 - \alpha$	$k \cdot 10^5$	$\frac{k}{1 - \alpha} \cdot 10^3$	$k_H \cdot h \cdot 10^3$	$\left(\frac{k}{1 - \alpha} - k_H \cdot h \right) \cdot 10^3$	$k_A \cdot 10^3$
0,097	0,102	207	0,0265	8,5	3,2	0,9	2,3	2,3
0,196	0,202	211	0,0270	15,0	5,5	0,9	4,6	2,3

¹⁾ P. NYLÉN, Svensk Kem. Tidsk. 1937, im Druck.

samtgeschwindigkeit ergibt sich graphisch aus den Versuchen mit HCl (Tabelle 2, $\frac{k}{1-\alpha}$ wird gegen h aufgetragen) und ist in Spalte 7 von Tabellen 3 und 4 angeführt. Wenn man diesen Anteil von der auf nicht dissozierte Säure bezogenen gesamten Reaktionsgeschwindigkeit abzieht, erhält man einen nicht unbeträchtlichen Rest (Spalte 8), welcher somit auf den durch die betreffende Puffersäure katalysierten Prozeß zurückzuführen ist. Der Katalysekoeffizient k_A für die Einheitskonzentration der Säure ist in der letzten Spalte von Tabellen 3 und 4 angeführt.

Aus Tabelle 5 ergibt sich, daß die Katalyse in Übereinstimmung mit der Theorie von BRÖNSTED mit der Stärke der Säure zunimmt.

Tabelle 5

Säure	K_A	k_A
H_3O^+	~50	~0,1
H_3PO_4	0,0197	$8,5 \cdot 10^{-2}$
Zitronensäure	0,00217	$2,3 \cdot 10^{-2}$

BRÖNSTED's Formel für den quantitativen Zusammenhang von K_A und k_A gilt jedoch für diese drei Säuren nicht. Die Katalysekonstanten, insbesondere die des Hydroxoniumions, sind jedoch viel zu unsicher, um eine nähere Erörterung dieser Unstimmigkeit zu erlauben.

Unterphosphorige Säure und Brom

Einige orientierende Versuche über die Geschwindigkeit der Reaktion von Brom mit unterphosphoriger Säure in verschiedenen Puffern sind in Tabelle 6 zusammengefaßt. Die Versuche wurden im allgemeinen nach der von JUNELL¹⁾ angegebenen Methode zur Messung großer Reaktionsgeschwindigkeiten ausgeführt. Die Reaktion wurde durch raschen Zusatz eines Gemisches von Jodkali und Salzsäure unterbrochen und das in Freiheit gesetzte Jod mit Thiosulfat titriert.

Da nicht beabsichtigt wurde, eine erschöpfende kinetische Beschreibung dieses Reaktionsverlaufes zu geben, sondern nur Material für einen Vergleich mit der analogen Jodreaktion zu erhalten, wurde die Reaktion mit Brom nur in ihrem Anfangsstadium studiert. Die Reaktionsgeschwindigkeit zu Beginn der Versuche wurde aus der Konzentrationszeitkurve (Mol je Liter, Minuten) graphisch ermittelt.

¹⁾ R. JUNELL, Diss. Upsala 1935, S. 61.

Aus Tabelle 6 ergibt sich, daß unterphosphorige Säure auch in schwach saurer Lösung rasch mit Brom reagiert; die Reaktionsgeschwindigkeit ist der Bromkonzentration direkt proportional, variiert aber nicht nennenswert mit der Azidität. Aus diesen Feststellungen ergibt sich, daß Brom in anderer Weise als Jod reagiert.

Tabelle 6
Die Anfangsgeschwindigkeit v_0 der Reaktion von H_3PO_2 mit Brom,
Temperatur 0°

Medium	[NaH_2PO_2]	[Br_2]	[KBr]	$v_0 \cdot 10^5$ (Mol/Liter Minuten)
$0,05 \text{ m-}\text{H}_3\text{PO}_4 + 0,05 \text{ m-}\text{KH}_2\text{PO}_4$ desgl.	0,005	0,00235	0,047	4,5
$0,075 \text{ m-}\text{H}_3\text{PO}_4 + 0,05 \text{ m-}\text{KH}_2\text{PO}_4$	0,005	0,00471	0,052	9,8
$0,05 \text{ n-}\text{HAc} + 0,05 \text{ m-}\text{NaAc}$ ($\text{pH} \sim 4,6$)	0,005	0,00230	0,047	4,5
$0,1 \text{ m-}\text{KH}_2\text{PO}_4 + 0,05 \text{ m-}\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ($\text{pH} \sim 6,5$) desgl.	0,005	0,00233	0,047	7,5
	0,005	0,00228	0,053	~ 8
	0,005	0,00450	0,058	~ 15

Phosphorige Säure und Jod

1. Stark saure wäßrige Lösung ($\text{pH} < 2,5$). Die Kinetik der Reaktion von phosphoriger Säure mit Jod in diesem pH -Bereich ist von MITCHELL¹⁾ eingehend studiert worden. Der komplizierte zeitliche Ablauf der Reaktion wird von MITCHELL derart ausgelegt, daß die phosphorige Säure teils in ursprünglichem Zustand mit dem Jodmolekül J_2 , teils nach tautomerer Umlagerung mit dem Trijodion J_3^- reagiert. Der letztere Vorgang wird durch Wasserstoffionen beschleunigt, und zwar wahrscheinlich dadurch, daß die tautomere Umlagerung einer Wasserstoffionenkatalyse unterworfen ist. Aus MITCHELL's Messungen ließ sich nicht sicher entnehmen, ob H_3PO_3 in nicht dissoziiertem Zustand oder als Anion reagiert. MITCHELL findet es jedoch wahrscheinlich, daß die nicht dissoziierte Säure die reaktive Form darstellt.

Zwecks Entscheidung der Frage, ob in diesem pH -Bereich allgemeine Säurekatalyse in Erscheinung tritt, wurden einige Messungen in Phosphatpuffern (Gemischen von Orthophosphorsäure und primärem Phosphat) mit Überschuß von Jod im Verhältnis zur phosphorigen Säure ausgeführt ($[\text{H}_3\text{PO}_3] \sim 0,0087$, $[\text{J}_2] + [\text{J}_3^-] \sim 0,02$, $[\text{J}^-] \sim 0,1$). Es konnte kein Effekt der Phosphorsäure oder ihres Anions auf die Reaktionsgeschwindigkeit festgestellt werden.

¹⁾ A. D. MITCHELL, Journ. chem. Soc. London **123** (1923), 2241.

2. Schwach saure wäßrige Lösung ($p_{\text{H}} = 3,2\text{--}6,8$). Im Gegensatz zu den Verhältnissen im stark sauren p_{H} -Bereich nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit im schwach sauren Bereich mit wachsendem p_{H} stark zu. Sehr augenfällig ist auch, daß die Reaktion in diesem p_{H} -Bereich unvergleichlich rascher verläuft als auch in sehr stark sauren Lösungen ($p_{\text{H}} \sim 0$).

Auch im hier behandelten p_{H} -Bereich ließ sich experimentell keine Säure- oder Basenkatalyse nachweisen. Dies sei durch zwei Versuchsreihen beleuchtet, bei denen die Konzentration des Acetatpuffers variiert wurde. Diese Versuchsreihen sind in Diagrammen veranschaulicht; bei den in

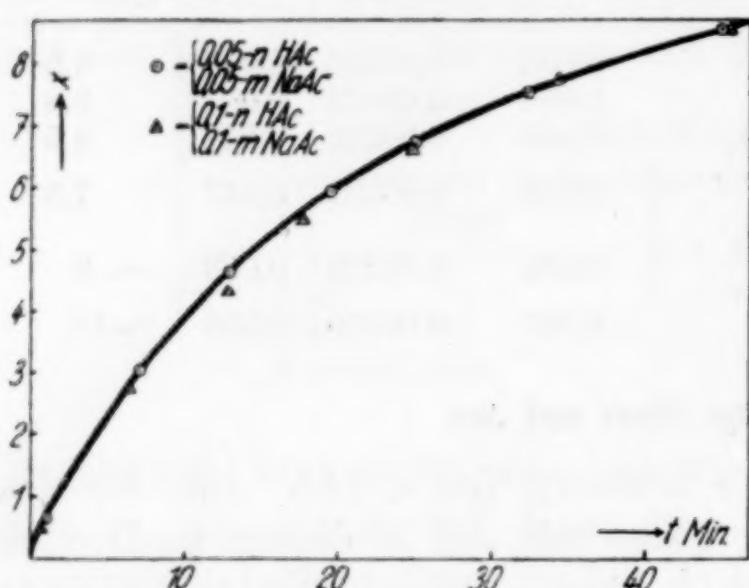


Fig. 2

Fig. 2 dargestellten Versuchen befindet sich das Jod in großem Überschuß im Verhältnis zu phosphoriger Säure: $[\text{H}_3\text{PO}_3] = 0,00249$, $[\text{J}_2] + [\text{J}_3^-] = 0,015$, $[\text{J}^-] = 0,06$. Durch Zusatz von Kaliumchlorid wurde die Ionenstärke bei allen Versuchen auf den Wert $\mu = 1$ eingestellt. —

Auch bei analogen Versuchen in Phosphatpuffern war kein

Effekt der Pufferkomponenten auf die Reaktionsgeschwindigkeit merkbar.

Geschwindigkeitsmessungen bei der Oxydation von phosphoriger Säure mit Jod in schwach saurer wäßriger Lösung sind schon früher von STEELE¹⁾ sowie von BERTHOUD und BERGER²⁾ ausgeführt worden. Die letzteren untersuchten die Reaktion bei großem Überschuß des einen Reaktionsteilnehmers (H_3PO_3), wobei der Reaktionsverlauf im großen und ganzen durch das unimolekulare Schema beschrieben werden kann. Sie fanden, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Jodkonzentration proportional ist und mit der Phosphitkonzentration etwas rascher zunimmt als direkter Proportionalität entsprechen würde. Wie aus den in Tabelle 7 zusammengefaßten Versuchsergebnissen hervorgeht, habe ich jedoch direkte Proportionalität auch in bezug auf die Phosphitkonzentration gefunden. Der von den Wasserstoffionen ausgeübte Verzögerungseffekt wird von BERTHOUD und

¹⁾ B. D. STEELE, Journ. chem. Soc. London **93** (1908), 2203.

²⁾ A. BERTHOUD u. W. E. BERGER, Journ. chem. Physics **25** (1928), 568.

BERGER dahin ausgelegt, daß sowohl das primäre als auch das sekundäre Phosphition mit Jod und dem Hydroxylion in Reaktion treten, wobei das sekundäre Ion etwas rascher reagiert als das primäre. Die Azidität wurde jedoch von BERTHOUD und BERGER aus sehr unsicheren Bestimmungen der Dissoziationskonstanten der betreffenden Säuren berechnet.

Tabelle 7
Temperatur 20°

Medium	[H ₃ PO ₃]	[J ₂] + [J ₃ ⁻]	[KJ]	k _{uni}
0,2 n-HAc + 0,2 n-NaAc + 0,725 m-KCl	0,025	0,00249	0,05	0,084
0,2 n-HAc + 0,2 n-NaAc + 0,7 m-KCl	0,05	0,00249	0,05	0,165
0,1 n-HAc + 0,1 m-NaAc + 0,775 m-KCl	0,1	0,00125	0,025	~0,34
0,1 n-HAc + 0,1 m-NaAc + 0,837 m-KCl	0,00259	0,0149	0,06	0,049
0,05 n-HAc + 0,05 m-NaAc + 0,887 m-KCl	0,00259	0,0149	0,06	0,050
0,05 n-HAc + 0,05 m-NaAc + 0,86 m-KCl	0,00259	0,028	0,09	0,10

Um eine möglicherweise vorliegende Umlagerung der phosphorigen Säure in eine gegen Jod reaktivere Form nachzuweisen, wurden einige Versuche mit verschiedenen Jodkonzentrationen ausgeführt, wobei die Jodkonzentration im Verhältnis zu der der Säure groß gewählt wurde. Bei den in Fig. 3 wiedergegebenen Versuchen wurden die Konzentrationen von J₂ und J₃⁻ im Verhältnis 1 : 2 variiert. Man findet, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Jodkonzentration direkt proportional ist. Es läßt sich somit experimentell keine Umlagerung nachweisen.

Hinsichtlich der Frage, in welcher Form Jod mit der Säure reagiert, haben BERTHOUD und BERGER aus ihren Versuchen den Schluß gezogen, daß sowohl das Jodmolekül J₂ als auch das Trijodion J₃⁻ an der Reaktion teilnehmen, und zwar das erstere etwa 420 mal rascher reagiert als das letztere. Zur Bestätigung und Ergänzung dieser Befunde von BERTHOUD und BERGER werden in Tabelle 8 die Ergebnisse einiger Versuchsreihen mit variierender Jodidkonzentration wiedergegeben. Die nach dem unimolekularen Zeitgesetz berechnete Konstante zeigt fallenden Gang. Die in der letzten Spalte der Tabelle 8 angeführte Konstante *k* ist durch Extrapolierung auf den Zeitpunkt

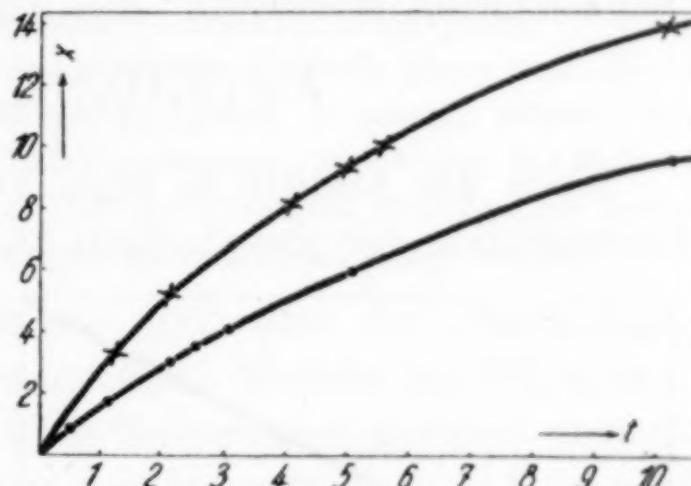


Fig. 3. ● Medium: 0,1 n-HAc + 0,2 m-NaAc; [H₃PO₃] ~ 0,0025; [J₂] + [J₃⁻] ~ 0,015; [J⁻] ~ 0,06. x Medium: 0,1 n-HAc + 0,2 m-NaAc; [H₃PO₃] ~ 0,0025; [J₂] + [J₃⁻] ~ 0,03; [J⁻] ~ 0,075

Tabelle 8
 $[H_3PO_3] = 0,05$; $[J_2] + [J_3^-] = 0,0025$; 20°

Medium	[KJ]	$\frac{1}{c-a}$	k
0,1 n-HAc + 0,2 m-NaAc + 1,75 m-KCl	0,05	21,0	0,224
0,1 n-HAc + 0,2 m-NaAc + 1,69 m-KCl	0,11	9,3	0,106
0,1 n-HAc + 0,2 m-NaAc + 1,60 m-KCl	0,20	5,1	0,062
0,1 n-HAc + 0,2 m-NaAc + 1,30 m-KCl	0,50	2,0	0,031

Null bestimmt worden. Wenn man die molare Konzentration des gesamten titrierbaren Jodes mit a und die Anfangskonzentration des Jodids mit c bezeichnet, erhält man mit Benutzung des Trijodiongleichgewichts mit der Gleichgewichtskonstante K angenähert

$$[J_2] = K \frac{a}{c-a}.$$

Wenn die bimolekulare Geschwindigkeitskonstante der Reaktion des Jodmoleküls mit H_3PO_3 mit k_{J_2} und die entsprechende Konstante für die Reaktion des Trijodions mit $k_{J_3^-}$ bezeichnet wird, erhält man für die oben angeführte, auf den Zeitpunkt Null extrapolierte „unimolekulare Konstante“ den Ausdruck

$$k = [H_3PO_3] \left(k_{J_2} \frac{K}{c-a} + k_{J_3^-} \right).$$

Wenn die Azidität in allen Versuchsreihen gleich ist und die Konzentration der phosphorigen Säure konstant gehalten wird, muß

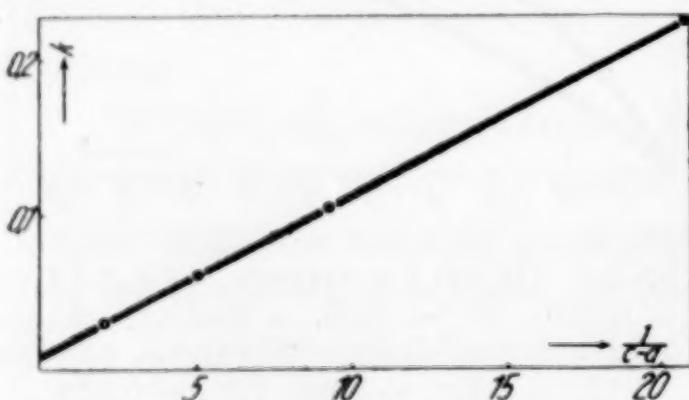


Fig. 4

nach der Formel k mit $\frac{1}{c-a}$ geradlinig variieren. Dies ist auch, wie aus Fig. 4 erhellt, tatsächlich der Fall. Aus der Neigung der Geraden und ihrem Abschnitt auf der Ordinatenachse ergibt sich

$$k_{J_2} K : k_{J_3^-} = 1,02.$$

Mit der Annahme $K \sim 10^{-3}$ finden wir $k_{J_2} : k_{J_3^-} \sim 10^3$.

Wir wenden uns nun einer der Hauptfragen in dieser Arbeit zu, nämlich der Frage, in welcher Ladungsform, d. h. ob als einwertiges oder als zweiwertiges Anion, die phosphorige Säure im schwach sauren pH -Bereich mit Jod reagiert. Zufolge des oben experimentell erwiesenen Umstandes, daß bei diesem Umsatz keine allgemeine Säure- und Basenkatalyse vorliegt, kann die Aufgabe durch Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten in Pufferlösungen mit ver-

schiedenem p_{H} gelöst werden. Die Zusammensetzung und der p_{H} -Wert der bei diesen Versuchen angewandten Pufferlösungen ergibt sich aus Tabelle 10. Die Ionenstärke wurde in allen Versuchen durch Zusatz von KCl auf den Wert $\mu = 1$ eingestellt. Die Messungen wurden in einem Eisthermostaten bei $+0,1^{\circ}$ ausgeführt. Die Lösungen für die Geschwindigkeitsmessungen wurden folgendermaßen bereitet.

Der betreffende Puffer wird in einem 100 cm^3 Meßkolben mit Jodlösung gemischt, temperiert, zur Marke aufgefüllt und in ein geeignetes Reaktionsgefäß gebracht. Ein zweiter 100 cm^3 Meßkolben wird mit einer geeigneten Stammlösung phosphoriger Säure und mit soviel Natronlauge beschickt, daß das p_{H} dieser Lösung etwa gleich dem der Pufferlösung ist; außerdem wird in diesem Kolben die berechnete Menge KCl zugesetzt. Nach Temperierung des zweiten Kolbens und Auffüllung zur Marke werden die beiden Lösungen gemischt. Die zur Analyse entnommenen Proben werden in Eiswasser einlaufen gelassen, das mit soviel Salzsäure versetzt ist, daß das p_{H} der Lösung nach Zusatz der Probe < 2 ist, wodurch die Reaktion unterbrochen wird. Die Lösung wird dann mit Thiosulfat titriert.

Die p_{H} -Werte der kinetischen Lösungen wurden mit der Chinhydronelektrode in analog bereiteten Lösungen bestimmt, in denen aber keine Jodlösung, sondern eine dem KJ äquivalente Menge KCl zugesetzt wurde. Als Bezugselektrode diente eine Chinhydronelektrode in folgender Lösung: $0,1 \text{ n}$ -Essigsäure + $0,1 \text{ m}$ -Natriumacetat + $0,9 \text{ m}$ -KCl. Diese Lösung wurde ihrerseits gegen eine Lösung $0,01 \text{ n}$ -HCl + $0,99 \text{ m}$ -KCl gemessen, deren p_{H} gleich 2 gesetzt wurde. Das Diffusionspotential zwischen diesen beiden Lösungen wurde auf 0,3 Millivolt geschätzt (die Acetatlösung negativ), das Diffusionspotential zwischen der Acetatbezugslösung und den kinetischen Lösungen kann vernachlässigt werden.

Zur Berechnung der Ergebnisse muß man die Dissoziationskonstante der phosphorigen Säure in diesem Medium bei 0°C kennen. Zu diesem Zwecke wurden mit $0,1 \text{ n}$ -Natronlauge geeignet neutralisierte und mit der zur Einstellung der Ionenstärke $\mu = 1$ erforderlichen Menge KCl versetzte Lösungen von H_3PO_3 mit der Chinhydronelektrode gegen den oben angeführten Bezugacetatpuffer gemessen. Die Berechnung der Dissoziationskonstanten erfolgte nach den Formeln¹⁾

$$p K_1 = p H_1 + \log \frac{1 - B_1}{B_1},$$

$$p K_2 = p H_2 + \log \frac{2 - B_2}{B_2 - 1},$$

$$B = \frac{2x}{x_a} + \frac{h}{c},$$

wo die verschiedenen Bezeichnungen folgende Bedeutung haben:

¹⁾ Vgl. P. NYLÉN, Diss. S. 118.

x = Kubikzentimeter zugesetzte Natronlauge,
 x_a = die zur Neutralisation von H_3PO_3 als zweibasische Säure erforderliche Menge Lauge in Kubikzentimetern,
 h = die Wasserstoffionenkonzentration,
 c = die Gesamtkonzentration der phosphorigen Säure in Mol je Liter.

Tabelle 9

Bestimmung der Dissoziationskonstanten der phosphorigen Säure bei 0° und bei der Ionenstärke 1

$c = 0,05034$ $x_a = 102,48$

x	pH	B_1	pK_1	x	pH	B_2	pK_2
20,05	1,657	0,8289	0,972	57,19	5,295	1,1161	6,177
25,05	1,738	0,8520	0,968	65,20	5,751	1,2724	6,178
30,08	1,834	0,8790	0,972	75,15	6,122	1,4666	6,180
35,07	1,956	0,9043	0,981	77,17	6,187	1,5061	6,176
		Mittel	0,97	80,18	6,296	1,5648	6,183
						Mittel	6,18

Wie schon oben betont wurde, zeigt die „unimolekulare Geschwindigkeitskonstante“ fallenden Gang. Die Extrapolation auf den Zeitpunkt Null ist ziemlich unsicher, da die Reaktion in gewissen Reihen sehr rasch verläuft und da vielleicht in anderen Fällen bei Reaktionsbeginn gewisse Unregelmäßigkeiten auftreten. Größere Sicherheit und bessere Übereinstimmung zwischen Parallelversuchen erhält man, wenn man die auf halben Umsatz interpolierte unimolekulare Konstante wählt; diese wurde hier in gewöhnlicher Weise nach der klassischen Formel berechnet. Bei Ermittlung der Konstanten auf graphischem Wege erhält man damit ziemlich gut übereinstimmende Werte (gewöhnlich weniger als 5% Abweichung).

Aus Tabelle 10 ergibt sich, daß die derart bestimmten unimolekularen Konstanten mit wachsendem pH stark zunehmen, und zwar in derselben Weise wie die Dissoziationsgradkurve einer Säure. Wir machen daher den Ansatz, daß das zweiwertige Anion HPO_3^{2-} spontan (d. h. ohne Mitwirkung von Säuren oder Basen als Katalysatoren) mit J_2 und J_3^- reagiert und daß die Reaktion des einwertigen Anions $H_2PO_3^-$ mit Jod im Verhältnis zu der des zweiwertigen Anions verschwindend langsam stattfindet. Für „die unimolekulare Geschwindigkeitskonstante“ gilt dann (vgl. oben)

$$k = [HPO_3^{2-}] \left(k_{J_2} \frac{K}{c - a} + k_{J_3^-} \right).$$

Tabelle 10

Die Reaktion von H_3PO_3 mit Jod in Pufferlösungen bei 0°

Totale Ionenstärke = 1

 $b = 0,0503$; $[\text{J}_2] + [\text{J}_3^-] = 0,00248$; $[\text{KJ}] = 0,1$

Medium	p_{H}	$10^{pK_2 - p_{\text{H}}}$	k	$k(1 + 10^{pK_2 - p_{\text{H}}})$
0,2 n-HAc + 0,05 m-NaAc	3,17	1023	0,00028	0,288
0,2 n-HAc + 0,1 m-NaAc	4,13	111,2	0,00257 ($\pm 10^{-5}$)	0,288
0,1 n-HAc + 0,1 m-NaAc	4,60	37,8	0,00745 ($\pm 5 \cdot 10^{-5}$)	0,289
0,05 n-HAc + 0,1 m-NaAc	4,98	15,7	0,00169 ($\pm 10^{-5}$)	0,283
0,05 n-HAc + 0,2 m-NaAc	5,35	6,75	0,037 (± 0)	0,287
0,075 m-KH ₂ PO ₄ + 0,025 m-K ₂ HPO ₄	6,06	1,32	0,129 ($\pm 3 \cdot 10^{-3}$)	0,299
0,05 m-KH ₂ PO ₄ + 0,05 m-K ₂ HPO ₄	6,42	0,572	0,196 ($\pm 4 \cdot 10^{-3}$)	0,308
0,025 m-KH ₂ PO ₄ + 0,075 m-K ₂ HPO ₄	6,85	0,214	0,274 ($\pm 4 \cdot 10^{-3}$)	0,333

Wenn wir die analytische Gesamtkonzentration der phosphorigen Säure mit b bezeichnen, finden wir, wie leicht einzusehen,

$$[\text{HPO}_3^{--}] = b \cdot \frac{K_1 K_2}{h^2 + K_1 h + K_1 K_2},$$

wo h die Wasserstoffionenkonzentration, K_1 bzw. K_2 die primäre und sekundäre Dissoziationskonstante der phosphorigen Säure bedeuten. Bei Einsetzung dieses Ausdrucks von $[\text{HPO}_3^{--}]$ in die vorgehende Formel finden wir

$$\left(k_{\text{J}_2} \frac{K}{c - a} + k_{\text{J}_3} \right) b = k \frac{h^2 + K_1 h + K_1 K_2}{K_1 K_2}.$$

Wenn der p_{H} -Wert der Lösung $> 3,5$ ist, vereinfacht sich diese Formel zu

$$\left(k_{\text{J}_2} \frac{K}{c - a} + k_{\text{J}_3} \right) b = k \frac{h + K_2}{K_2} = k(1 + 10^{pK_2 - p_{\text{H}}}).$$

Da nun a , b und c je für sich in allen Versuchsreihen denselben Betrag besitzen, muß die rechte Seite der beiden letzten Gleichungen eine Konstante sein. Wie sich aus der letzten Spalte in Tabelle 10 ergibt, ist dies im großen und ganzen auch tatsächlich der Fall. Bei den Versuchsreihen in Phosphatpuffern nimmt der Ausdruck allerdings mit wachsendem p_{H} zu, was aber auf Ursachen zurückzuführen sein kann, die in keinem unmittelbaren Zusammenhang stehen mit unserer Annahme, daß das sekundäre Anion die einzige Reaktionskomponente der phosphorigen Säure ist. (Der rasche Verlauf der Reaktion in Phosphatpuffern bringt eine gewisse Unsicherheit bei Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante mit sich; die Gegenwart

des primären und insbesondere die des sekundären Phosphations kann möglicherweise die Aktivitätsverhältnisse des Mediums verändern, wodurch der pH-Wert und alle in der obigen Formel auftretenden Konstanten beeinflußt werden; ferner ist noch an einen schon einsetzenden Effekt von OH^- und HOJ zu denken, welche beiden Effekte jedoch wahrscheinlich kaum als Ursache der zunehmenden Reaktionsgeschwindigkeit im Phosphatpuffer in Betracht kommen.) Für unsere Frage ist jedoch am wichtigsten, daß die rechte Seite der Gleichung bei den Versuchen mit den niedrigeren pH-Werten konstant ist, da ja gerade in diesen Lösungen die eventuelle Reaktivität des primären Anions in Erscheinung treten müßte.

Phosphorige Säure und Brom

In schwach saurer Lösung reagiert phosphorige Säure so rasch mit Brom, daß sich Geschwindigkeitsmessungen kaum ausführen lassen. Auch im stark sauren pH-Bereich reagiert Brom unvergleichlich rascher als Jod. Aus Tabelle 11 kann man sich eine Auffassung von der Größenordnung der Reaktionsgeschwindigkeit bilden; v_0 ist die graphisch ermittelte Anfangsgeschwindigkeit. Aus den Versuchen ist zu entnehmen, daß v_0 der Bromkonzentration direkt proportional ist. Bei den vorliegenden Versuchsbedingungen läßt sich somit keine Umlagerung nachweisen.

Tabelle 11
Temperatur 0°

Medium	[H_3PO_3]	[Br_2]	[KBr]	v_0
0,05 m- H_3PO_4 + 0,05 m- KH_2PO_4	0,005	0,00237	0,047	$1,2 \cdot 10^{-3}$
desgl.	0,005	0,00468	0,052	$2,3 \cdot 10^{-3}$

Monoalkylphosphit und Jod

In neutraler und schwach saurer Lösung reagieren die Monoalkylester der phosphorigen Säure bei Raumtemperatur unmeßbar langsam mit Jod. Erst in saurerer Lösung, $\text{pH} < 2$, setzt rascherer Umsatz mit Jod ein. In stark saurer Lösung tritt aber auch eine Simultanreaktion in Erscheinung, nämlich die Verseifung der Ester-säure zu phosphoriger Säure¹⁾, welche letztere ihrerseits ebenfalls Jod verbraucht. Sowohl die Verseifung als auch der Umsatz der dabei gebildeten Säure mit Jod verlaufen jedoch langsamer als die unmittelbare Reaktion des Monoesters mit Jod, und das Anfangsstadium des letzteren Prozesses wird daher durch die genannte

¹⁾ P. NYLÉN, Svensk Kem. Tidsk. 48 (1936), 2.

Simultanreaktion nicht nennenswert gestört. Als erste Orientierung über die Kinetik dieser Reaktion seien einige Versuche in Salzsäure angeführt, bei denen das Mengenverhältnis der Reaktionsteilnehmer variiert wurde. Bei diesen Versuchen wurde die Anfangsgeschwindigkeit v_0 graphisch im Konzentrationszeitdiagramm bestimmt.

Bei den Versuchen in stark saurer Lösung bildet die Oxydation des Jodions zu Jod durch gelösten molekularen Sauerstoff eine experimentelle Schwierigkeit. Um dieser Schwierigkeit möglichst aus dem Wege zu gehen, wurde in die Ausgangslösungen Kohlendioxyd eingeleitet und die Lösungen im CO_2 -Strom in einem Reaktionsgefäß nach RAMBERG¹⁾ gemischt; als weitere Sicherheitsmaßnahme wurde das Reaktionsgefäß dann im Dunkeln aufbewahrt. Durch Blindversuche überzeugte ich mich davon, daß bei diesem Verfahren die Luftoxydation im Laufe von 24 Stunden nur einen verschwindenden Betrag erreichte. Auch bei den in Tabelle 2 wiedergegebenen Versuchen wurde in gleicher Weise gearbeitet.

Aus den Versuchsreihen Nr. 5 und 6 sowie 14 und 16 ergibt sich, daß der Ester, wie zu erwarten, an der Reaktion in der ersten Ordnung teilnimmt. Im Versuche Nr. 4 ist die Jodkonzentration nahezu zweimal größer als im Versuche Nr. 3, die Anfangsgeschwindigkeit

Tabelle 12
Die Reaktion der Monoalkylphosphite mit Jod bei 25°

Versuchs-Nr.	[HCl]	[Ester] (Na-Salz)	[J ₂] + [J ₃ ⁻]	[KJ]	$v_0 \cdot 10^5$ Mol/Liter Minuten
Monoäthyl-phosphit					
3	1,01	0,01007	0,0197	0,2	2,0
4	1,01	0,01005	0,0397	0,2	2,4
5	1,01	0,01006	0,00503	0,2	1,0
6	1,01	0,02014	0,00503	0,2	1,95
14	1,01	0,01005	0,0040	0,01	1,1
16	1,01	0,02045	0,00390	0,01	2,05
17	1,01	0,02045	0,00399	0,0676	1,72
24	1,01	0,0199	0,00404	0,1	2,3
30	0,112	0,0202	0,00390	0,1	0,5
Monomethyl-phosphit					
7	1,01	0,01010	0,00503	0,2	1,1
12	1,01	0,00667	0,0175	0,2	2,5
13	1,01	0,00667	0,0394	0,2	2,9
Monoisopropyl-phosphit					
10	1,01	0,01005	0,00500	0,2	0,9
27	1,00	0,00630	0,0200	0,2	1,1
28	1,00	0,00630	0,0400	0,22	1,28
31a	1,00	0,0200	0,00410	0,1	1,58
31b	1,00	0,0200	0,00224	0,098	0,92
32	1,00	0,0200	0,00224	0,005	1,33
23	0,112	0,02005	0,0399	0,005	0,60

¹⁾ L. RAMBERG, Z. phys. Chem. (A) 176 (1936), 289.

digkeit ist aber nur etwa 1,2 mal größer, wodurch angedeutet wird, daß man auch hier mit einer prototropen Umlagerung zu rechnen hat. Analoge Verhältnisse liegen beim Methyl- und Isopropyl derivat vor; im Versuche Nr. 13 ist die Jodkonzentration etwa 2,2 mal, die Anfangsgeschwindigkeit aber nur etwa 1,2 mal größer als im Versuche Nr. 12. In den Versuchen Nr. 27 und 28 verhalten sich die Konzentrationen von J_2 und J_3^- je wie 2:1, während das Verhältnis der Anfangsgeschwindigkeiten 1,13:1 ist.

Wenn dem eigentlichen Umsatz mit Jod eine Umlagerung vorausgeht, muß bei Versuchen mit einem Überschuß an Ester im Verhältnis zu Jod die Veränderung der Jodkonzentration größeren Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben als in Versuchen, in denen die Esterkonzentration kleiner ist als die von Jod. Dies ist auch tatsächlich der Fall; bei den Versuchen Nr. 31a und 31b verhalten sich die Jodkonzentrationen wie 1,83:1 und die Anfangsgeschwindigkeiten v_0 wie 1,73:1. Der Umstand, daß man keine direkte Proportionalität der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Jodkonzentration findet, zeigt an, daß sich die Umlagerung auch bei großem Esterüberschuß geltend macht.

In den Versuchen Nr. 16 und 17 ist $[J_3^-]$ angenähert gleich, $[J_2]$ ist hingegen im Versuche Nr. 16 zufolge der Veränderung der KJ-Konzentration etwa zehnmal größer als im Versuche Nr. 17. Die Anfangsgeschwindigkeiten verhalten sich jedoch nur wie 1,2:1. Analoge Verhältnisse liegen auch beim Isopropyl derivat vor; im Versuche Nr. 32 ist $[J_2]$ etwa 30 mal, v_0 hingegen nur etwa 1,4 mal größer als im Versuche Nr. 31b. Daraus ist zu schließen, daß Jod hauptsächlich als Trijodion reagiert.

Aus den Versuchen Nr. 5, 7 und 10 läßt sich entnehmen, daß der Unterschied der Reaktionsgeschwindigkeit des Methyl-, Äthyl- und Isopropyl derivats verhältnismäßig geringfügig ist. Der Unterschied der Hydrolysegeschwindigkeit dieser drei Ester ist jedoch groß; in 1 n-HCl + 3 m-NaCl sind beispielsweise die Geschwindigkeitskonstanten $14 \cdot 10^{-4}$ bzw. $5,5 \cdot 10^{-4}$ und $1,5 \cdot 10^{-4}$.

Aus Versuchen in Phosphatpuffern mit wechselnden Mengen H_3PO_4 (und gleichem pH) ergab sich, daß deutliche Säurekatalyse vorliegt.

Di-alkylphosphit und Jod

Der Reaktion der neutralen Ester der phosphorigen Säure mit Jod geht eine prototrope Umlagerung voraus, die unter der Voraussetzung, daß die Jodkonzentration im Verhältnis zur Esterkonzen-

tration nicht zu gering ist, für den gesamten Prozeß geschwindigkeitsbestimmend ist. Die Umlagerung ist einer ausgeprägten allgemeinen Säure- und Basenkatalyse unterworfen. Die vorläufige Untersuchung der Katalyse beim Äthylderivat ist schon früher veröffentlicht worden¹⁾; eine vollständige Behandlung der Katalyse bei der Umlagerung der fünf niedrigsten Homologen der Dialkylphosphite wird an anderem Orte mitgeteilt werden.

Erörterung der Ergebnisse

Die hauptsächlichen Ergebnisse der Untersuchungen über den Umsatz der in dieser Arbeit behandelten phosphorhaltigen Verbindungen mit Jod hinsichtlich der einleitungsweise aufgestellten Fragen sind in der folgenden Übersicht zusammengestellt.

Reagieren mit Jod	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{P} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H} \quad \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{HO} \quad \text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{P} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H} \quad \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{RO} \quad \text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{P} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H} \quad \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{RO} \quad \text{OR} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{P} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H} \quad \text{O} \end{array}$
	Prototrope Umlagerung. Allgemeine Säurekatalyse	Prototrope Umlagerung (teilweise). H-Katalyse	Prototrope Umlagerung. Allgemeine Säurekatalyse	Prototrope Umlagerung. Allgemeine Säure- und Basenkatalyse
	Kein Reaktionsvermögen mit Jod			
	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O}^- \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{P} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H} \quad \text{O} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{HO} \quad \text{O}^- \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{P} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H} \quad \text{O} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{RO} \quad \text{O}^- \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{P} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H} \quad \text{O} \end{array}$			
Rasche Reaktion mit Jod		$\begin{array}{c} \text{O}^- \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{P} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H} \quad \text{O} \end{array}$		

Wie ersichtlich, zeigen die verschiedenen Säuren gleichen Ladungszustandes eine nicht zu verkennende Übereinstimmung ihrer „Reaktivität“. Im nicht dissoziierten Zustand ist die Reaktionsfähigkeit mit Jod ganz oder teilweise (letzteres bei H_3PO_3) mit einer von Säuren katalysierten Umlagerung verknüpft. Am nächsten liegt die Annahme, daß dabei ein Proton von dem semipolar gebundenen Sauerstoffatom aufgenommen wird, wodurch ein labiler Atomkomplex entsteht.

Die Annahme einer Basenkatalyse des nicht dissoziierten Moleküls, die an dem direkt an Phosphor gebundenen Wasserstoffatom angreift, ist höchst unwahrscheinlich. Alle Umstände sprechen nämlich dafür, daß eine von einer Base verursachte Protonabspaltung von der nicht dissoziierten Säure am Wasserstoffatom der Hydroxyl-

¹⁾ P. NYLÉN, Diss. Uppsala 1930, S. 201.

gruppe stattfinden muß, d. h. man erhält in diesem Falle das primäre Anion.

Der Umstand, daß das einwertige Anion der in der Übersicht angeführten Säuren keine Reaktionsfähigkeit mit Jod besitzt, kann dadurch verständlich gemacht werden, daß man annimmt, daß die „Reaktivität“ eine prototrope Umlagerung in eine koordinativ dreiwertige Phosphorverbindung voraussetzt, eine Annahme, die gut in das Bild hineinpaßt, das wir uns überhaupt über den Unterschied der Reaktionsfähigkeit drei- und fünfwertiger Phosphorverbindungen machen können¹⁾. Eine prototrope Umlagerung kann jedoch nach allgemeiner Ansicht nur unter Mitwirkung einer Säure oder Base stattfinden, d. h. unter Aufnahme bzw. Abgabe von Protonen. Wenn das primäre Anion als Katalysand Protonen aufnimmt, muß man zunächst erwarten, daß dies am Sauerstoff stattfindet, d. h. man erhält dann wieder die nicht dissozierte Säure. Die Abspaltung von Protonen vom primären Katalysandion gestaltet sich beim primären Phosphition und bei den übrigen in der Übersicht angeführten primären Anionen verschieden. Beim primären Phosphition muß sich wahrscheinlich ein Proton leichter vom Hydroxylwasserstoff als von dem direkt an Phosphor gebundenen Wasserstoff abspalten. Das Ergebnis einer Protonabspaltung vom primären Phosphition ist also das sekundäre Ion HPO_3^{--} , das Ergebnis einer Protonaufnahme ist andererseits das neutrale Säuremolekül H_3PO_3 oder mit anderen Worten: beim primären Phosphition kommt keine von einer Säure oder einer Base katalysierte Umlagerung, die das direkt an Phosphor gebundene Wasserstoffatom berührt, in Betracht.

Bei der Protonabgabe von den Anionen der unterphosphorigen Säure und der Monoalkylphosphite liegen andere Verhältnisse vor. Hier wird ein direkt an Phosphor gebundenes Wasserstoffatom abgegeben, wobei ein koordinativ dreiwertiges Phosphoratom entsteht, das insbesondere nach einer Elektronenverschiebung innerhalb des Moleküls mit Halogen leicht in Reaktion treten können muß. Da nun die beiden genannten Ionen nicht mit merkbarer Geschwindigkeit mit Jod reagieren, muß man daraus den Rückschluß ziehen, daß die Protonabgabe von diesen Ionen weitgehend erschwert ist. Dies kann nun möglicherweise mit der negativen Ladung des Ions in Verbindung gesetzt werden, analog der bekannten Auslegung der Tat-

¹⁾ Vgl. u. a. A. ARBUSOW, Chem. Zbl. 1906 II, 748, 1639; Journ. prakt. Chem. 130 (1931), 114.

sache, daß die sekundäre Dissoziationskonstante einer zweibasischen Säure kleiner ist als die primäre.

Das sekundäre Phosphition steht in seiner Art allein da, und ohne Vergleichsmaterial lassen sich kaum theoretische Betrachtungen über seine rasche Reaktion mit Jod anstellen.

Bei den Dialkylphosphiten schließlich liegen keine Hydroxylgruppen mit abdissoziierbaren Wasserstoffatomen vor, und man beobachtet daher bei diesen Estern eine stark hervortretende Basenkatalyse.

Beim Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten beim Umsatz mit Jod der in der Übersicht angeführten neutralen Verbindungen kann man sich eine Auffassung über den Einfluß verschiedener Substituenten auf die Katalyse und damit auch auf die Protonaffinität bilden. Unterphosphorige Säure reagiert rascher als phosphorige Säure, Monoalkylphosphit rascher als phosphorige Säure und Dialkylphosphit schließlich rascher als Monoalkylphosphit. Die Substitution von Wasserstoff durch Hydroxyl erschwert somit die Katalyse, die Veresterung des Hydroxylwasserstoffes begünstigt sie.

Im obigen ist ferner noch gezeigt worden, daß Brom mit den meisten hier behandelten Phosphorverbindungen rascher und vermutlich in anderer Weise als Jod reagiert, was in Zusammenhang mit dem beträchtlich höheren Oxydationspotential von Brom stehen dürfte.

Zusammenfassung

Beim vergleichenden Studium der Reaktionskinetik des Jodumsatzes von Phosphorverbindungen, die ein direkt an Phosphor gebundenes Wasserstoffatom enthalten, zeigt sich, daß die verschiedenen Verbindungen gleichen Ladungszustandes mit Jod gleichartig reagieren. Aus der Übersicht der Ergebnisse auf S. 401 erhellt, daß die Verbindungen, welche Säuren sind, im neutralen Zustande mit Jod reagieren, während sich das einwertige Anion nicht mit merkbarer Geschwindigkeit mit Jod umsetzt. Es wird versucht, diese Tatsachen vom Standpunkte der Säure-Basenkatalyse aus zu erklären.

Aus Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit bei der prototropen Umlagerung der unterphosphorigen Säure in Lösungen von Salzsäure, Orthophosphorsäure und Zitronensäure ergibt sich, daß diese Umlagerung allgemeiner Säurekatalyse unterworfen ist. Der Katalysekoeffizient des Hydroxoniumions nimmt mit wachsender Wasserstoffionenkonzentration ab.

Die rasche Reaktion der phosphorigen Säure mit Jod in schwach saurer Lösung wurde in verschiedenen Pufferlösungen untersucht. Die beträchtliche Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit dem pH der Lösung konnte durch die Annahme erklärt werden, daß sich nur das sekundäre Phosphition mit J_2 und, allerdings bedeutend langsamer, mit J_3^- spontan umsetzt.

Es wurden einige orientierende Geschwindigkeitsmessungen der Reaktion von Jod mit Monomethyl-, Monoäthyl- und Monoisopropylphosphit ausgeführt, aus welchen zu folgen scheint, daß diese Ester-säuren eine Umlagerung in eine gegen Jod reaktivere Form erleiden.

Upsala, Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Januar 1937.

Die Chemie in flüssigem Schwefeldioxyd

3. Mitteilung

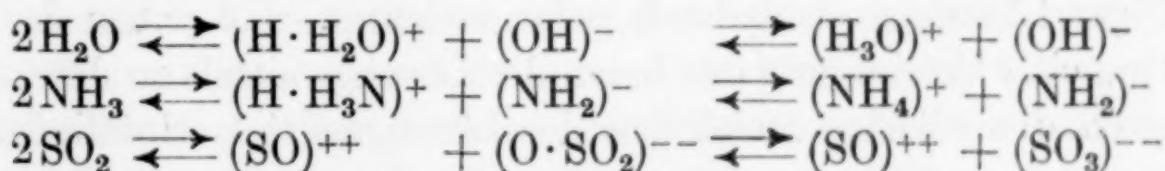
Über das Thionylrhodanid und seine „säurenanalogen“ Eigenschaften in reinen Schwefeldioxydlösungen

Von GERHART JANDER und DIETRICH ULLMANN

Mit 2 Figuren im Text

I. Zusammenhang und Fragestellung

Es ist bekannt¹⁾, daß flüssiges Schwefeldioxyd ein ausgezeichnetes Lösungs- und Ionisierungsmittel für zahlreiche anorganische und organische Verbindungen ist, allein aber wie das reine Wasser nur eine geringe elektrische Eigenleitfähigkeit besitzt. In früheren Arbeiten²⁾ haben wir eine Reihe von Reaktionen in flüssigem Schwefeldioxyd untersucht. Es gelang uns, hierbei zu zeigen, daß sich die Chemie der in flüssigem Schwefeldioxyd gelösten Stoffe der Chemie in wässriger Lösung und in anderen nichtwässrigen, aber „wasserähnlichen“ Lösungsmitteln, z. B. in flüssigem Ammoniak, zwanglos und sinngemäß an die Seite stellen läßt, wenn man bei den genannten drei Lösungsmitteln von den folgenden Dissoziationschemen ausgeht:

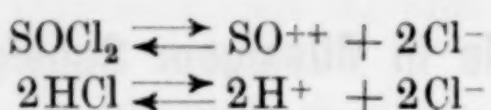


Es sind beispielsweise Säuren oder „säurenanaloge“ Verbindungen solche Stoffe, die in einem Lösungsmittel gelöst bei ihrer Dissoziation die positiven Ionen des Lösungsmittels bilden. Basen oder „basenanaloge“ Verbindungen solche, welche die negativen Ionen des Lösungsmittels bilden. Daraus folgt für die Chemie der in flüssigem Schwefeldioxyd gelösten Stoffe, daß alle löslichen Thionyl-

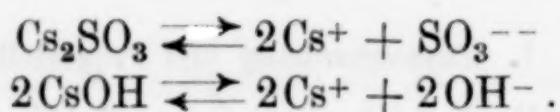
¹⁾ P. WALDEN u. M. CENTNERSZWER, Ber. **32** (1899), 2862; Z. anorg. Chem. **30** (1902), 145; Z. phys. Chem. **42** (1903), 432; M. CENTNERSZWER u. I. DRUCKER, Z. Elektrochem. **29** (1923), 210.

²⁾ G. JANDER u. K. WICKERT, Z. phys. Chem. (A) **178** (1936), 57; Ber. **70** (1937), 251.

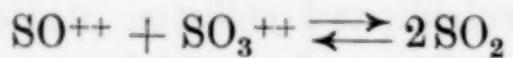
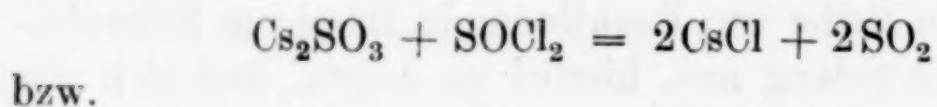
verbindungen, die bei ihrer Dissoziation doppelt positiv geladene SO^{++} -Ionen zu bilden vermögen, als „säurenanaloge“ Verbindungen aufzufassen sind, ebenso wie die H^+ -Ionen abspaltenden Substanzen in wäßrigen Lösungen Säuren vorstellen. Als Beispiel sei das Thionylchlorid genannt:



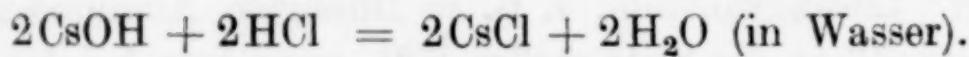
Verbindungen, die das doppelt negativ geladene SO_3^{--} -Ion zu bilden vermögen, sind in flüssigem Schwefeldioxyd gelöst, „basenanaloge“ Verbindungen, ebenso wie die OH^- -Ionen abspaltenden Substanzen in wäßriger Lösung Basen vorstellen. Als Beispiel lassen sich die Sulfite nennen:



Bei der Einwirkung von „säurenanalogen“ Verbindungen auf „basenanaloge“ konnten wir „neutralisationenanaloge“ Reaktionen beobachten, u. a.:



vergleichbar:



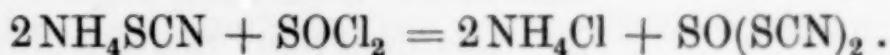
Die „neutralisationenanaloge“ Reaktion ist — genau wie im System wäßriger Lösungen — dadurch gekennzeichnet, daß neben der Salzbildung eine Vereinigung der Ionen des Lösungsmittels zu den äußerst schwach dissoziierten Molekülen des Lösungsmittels stattfindet. Es gelang uns sowohl derartige „neutralisationenanaloge“ Reaktionen als auch Solvolysereaktionen, Fällungsreaktionen, Oxydations- und Reduktionsreaktionen durch ausführlich untersuchte Beispiele zu belegen.

Die bisher untersuchten „basenanalogen“ Verbindungen (die Alkalisulfite, das Ammoniumsulfit, die zahlreichen substituierten Ammonium- und Thionyl-Diamoniumsulfite u. a. m.) gehören zu den schwachen und mittelstarken Elektrolyten, von denen sich einige bereits dem Gebiet der starken Elektrolyte nähern. Unter den säurenanalogen Verbindungen (Thionylchlorid, Thionylbromid, Thionylacetat, der Äthylester der schwefligen Säure u. a. m.) konnten wir bisher lediglich schwache Elektrolyte beobachten (vgl. die tabellarische

Übersicht später). Es war notwendig, auch in dieser Stoffklasse stärker dissozierte Elektrolyte aufzufinden, um zu erfahren, von welcher Beschaffenheit die in verflüssigtem Schwefeldioxyd stärker „säurenanalogen“ Stoffe sind oder sein müssen. So wurde die Darstellung und Untersuchung weiterer Thionylverbindungen in Angriff genommen. Im Thionylrhodanid, über dessen Darstellung und Eigenschaften in der vorliegenden Arbeit ausführlich berichtet werden soll, fanden wir die bisher stärkste „säurenanaloge“ Verbindung.

2. Das Thionylrhodanid und seine „säurenanalogen“ Eigenschaften

Bei der Darstellung des Thionylrhodanids gingen wir von folgendem Gesichtspunkte aus: Ammonrhodanid ist in flüssigem Schwefeldioxyd ein leicht löslicher, verhältnismäßig starker Elektrolyt; 100 g flüssiges Schwefeldioxyd lösen bei 0° C 46,8 g Ammoniumrhodanid. Ammoniumchlorid hingegen ist ziemlich schwer löslich, seine Löslichkeit beträgt nur 9 mg in 100 g Lösungsmittel. Selbst die geringe Dissoziation des schwach leitenden Thionylchlorids reicht aus, um das Löslichkeitsprodukt des Ammoniumchlorids in Schwefeldioxydlösung zu erreichen. Es findet also folgende Umsetzungsreaktion statt:



Als Beweis für die Richtigkeit dieser Reaktionsgleichung dienten uns folgende Beobachtungen: Läßt man auf Ammonrhodanid, gelöst in flüssigem Schwefeldioxyd, Thionylchlorid bei etwa -18° C einwirken, so findet Reaktion unter Ausscheidung eines weißen Salzes statt, das sich als Ammoniumchlorid identifizieren läßt. Daß eine stöchiometrische Umsetzung zwischen Ammoniumrhodanid und Thionylchlorid im Sinne obiger Gleichung stattfindet, lehrt eine Leitfähigkeitsttitration. Zu Ammoniumrhodanid, gelöst in flüssigem Schwefeldioxyd, wurde aus einer Wägepipette anteilsweise Thionylchlorid hinzugegeben.

Fig. 1 zeigt als graphische Darstellung die bei dieser Titration¹⁾ erhaltene Leitfähigkeitskurve. Der Knick in der Leitfähigkeitskurve

¹⁾ Für die Versuche bedienten wir uns einer von der Firma Gebr. Ruhstrat in Göttingen hergestellten Apparatur für Leitfähigkeitsmessungen und Leitfähigkeitsttitrationen mit visueller Beobachtung. Diese Versuchsanordnungen und Apparaturen für Leitfähigkeitsmessungen und -titrationen sind bedeutend empfindlicher und bequemer zu handhaben als die älteren Verfahren, die mit dem Telephon arbeiten. Näheres vgl. G. JANDER und O. PFUNDT, Leitfähigkeitsmessungen und Leitfähigkeitsttitrationen 2. Aufl. Stuttgart 1934; G. JANDER u. J. HARMS, Angew. Chem. 48 (1935), 267; G. JANDER u. A. EBERT, Z. Elektrochem. 41 (1935), 790; G. JANDER u. H. IMMIG, Ber. 69 (1936), 1282.

gibt den Äquivalenzpunkt der Reaktion an. Er wird, wie es die eben angeführte Reaktionsgleichung verlangt, bei der Einwirkung von 1 Mol Thionylchlorid auf 2 Mole Ammoniumrhodanid gefunden. Der mit einem Pfeil bezeichnete Abszissenwert gibt die für dieses Verhältnis berechnete Menge Thionylchlorid an. Der Kurvenverlauf ergibt sich in folgender Weise: Ammoniumrhodanid ist in verflüssigtem Schwefeldioxyd gut löslich und ein verhältnismäßig starker Elektrolyt. Bei der wachsenden Zugabe von Thionylchlorid wird

schwer lösliches Ammoniumchlorid gebildet und Thionylrhodanid, das nur ein mittelstarker Elektrolyt ist. Die Leitfähigkeit der Schwefeldioxydlösung nimmt also stark ab. Nach dem Überschreiten des Äquivalenzpunktes ist für die Leitfähigkeit praktisch nur der mittelstarke „säurenaloge“ Elektrolyt Thionylrhodanid maßgeblich. Thionylchlorid ist nur ein außerordentlich schwacher „säurenaloger“ Elektrolyt in verflüssigtem Schwefeldioxyd, der trotz wachsender Konzentration die Leitfähigkeit kaum beeinflußt.

Praktisch wurde folgendermaßen verfahren: Das Leitfähigkeitsgefäß wurde mit 0,5004 g Ammoniumrhodanid, gelöst in 30 cm³ flüssigem Schwefeldioxyd¹⁾, beschickt. Titriert wurde mit reinstem Thionylchlorid (Merck) bei -18°.

Läßt man äquivalente Mengen Ammoniumrhodanid und Thionylchlorid in

flüssigem Schwefeldioxyd aufeinander einwirken, filtriert das gebildete Ammoniumchlorid ab, wäscht mit Schwefeldioxyd nach, so kann die Menge des gebildeten Ammoniumchlorids quantitativ bestimmt werden. Wir fanden sowohl durch eine Chlorbestimmung als auch durch eine Ammoniumbestimmung nach KJELDAHL etwa 97% der von der Reaktionsgleichung verlangten Ammoniumchloridmenge. So ergab eine Einwaage von 1,1512 g NH₄SCN und 0,900 g SOCl₂ 0,265 g NH₄ (berechnet 0,273 g), d. h.

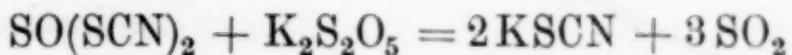
¹⁾ Die Art der Darstellung des von uns immer benutzten flüssigen Schwefeldioxyds ist Z. phys. Chem. (A) 178 (1936), 60 und 61 beschrieben.



Fig. 1

97% der theoretisch maximalen Ausbeute. Berücksichtigt man, daß das Gesamtvolumen der Lösung einschließlich Waschflüssigkeit etwa 100 cm^3 betrug, die Löslichkeit von NH_4Cl aber 9 mg pro 100 cm^3 beträgt, so würde sich obiger Wert auf 98—99% verbessern.

Die Existenz des zweiten, von uns als Thionylrhodanid formulierten Reaktionsproduktes der obigen Reaktionsgleichung konnten wir folgendermaßen beweisen. Das Thionylrhodanid sollte als „säuren-analoge“ Verbindung in stöchiometrischem Verhältnisse einer „neutralisationenanalogen“ Reaktion mit einem „basenanalogen“ Stoff z. B. Kaliumsulfit bzw. Kaliumdisulfit¹⁾ zugänglich sein. Wir konnten in der Tat die Reaktion



experimentell sicherstellen, und zwar sowohl durch eine Leitfähigkeitsttitration als auch durch quantitative Bestimmung des gebildeten Kaliumrhodanids. Damit dürfte die Existenz des „säurenanalogen“ Thionylrhodanids als primäres Reaktionsprodukt bei der Umsetzung von Ammoniumrhodanid mit Thionylchlorid in flüssigem Schwefeldioxyd eindeutig bewiesen sein.

Für die Leitfähigkeitsttitration wurden 0,5302 g Ammoniumrhodanid im Leitfähigkeitsgefäß in 35 cm^3 flüssigem Schwefeldioxyd gelöst und mit 0,415 g Thionylchlorid bei -18°C umgesetzt. Anschließend erfolgte — ebenfalls bei -18°C — die Titration, bei der portionsweise feingepulvertes Kaliumdisulfit ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$) zugewogen wurde. Ein Abtrennen des ausgeschiedenen Ammoniumchlorides von der Reaktionslösung ist nicht erforderlich, da die Gegenwart von Ammoniumchlorid bei der Titration nicht stört. Die Einstellung einer konstanten Leitfähigkeit nach jeder neuen Zugabe von Kaliumdisulfit erfolgte innerhalb weniger Minuten.

Die Fig. 2 gibt die erhaltene Kurve wieder, sie zeigt stöchiometrischen Umsatz zwischen 1 Mol Thionylrhodanid [$\text{SO}(\text{SCN})_2$] und 1 Mol Kaliumdisulfit ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$) an. Der Äquivalenzpunkt ist durch einen Pfeil gekennzeichnet. Die Kurvenform erklärt sich zwangslässig: Thionylrhodanid ist ein mittelstarker, „säurenanaloger“ Elektrolyt; bei der „neutralisationsanalogen“ Umsetzung mit Kaliumdisulfitpulver wird sein Salz, Kaliumrhodanid, gebildet, das gut löslich, stärker dissoziiert ist und die Dissoziation des noch vorhandenen Thionylrhodanids mit wachsender Konzentration immer mehr zurück-

¹⁾ Die Alkalisulfite Me_2SO_3 gehen, in verflüssigtes Schwefeldioxyd gebracht, in Disulfite $\text{Me}_2\text{S}_2\text{O}_5$ über [Z. phys. Chem. (A) 178 (1936), 61].

drängt. Aber auch Kaliumrhodanid ist in verflüssigtem Schwefeldioxyd kein vollständig dissoziierender Elektrolyt, mit wachsender Konzentration geht sein Dissoziationsgrad allmählich zurück. So ergibt sich das erst steil ansteigende, gebogene, später schwächer ansteigende und beinahe geradlinige Anfangsstück der konduktometrischen Titrationskurve. Nach dem Überschreiten des Äquivalenzpunktes bleibt die Leitfähigkeit der Lösung praktisch konstant, da Kaliumdisulfit nur sehr begrenzt löslich und ein recht

schwacher „basenaloger“ Elektrolyt ist. Der Ablauf der „neutralisationenanalogen“ Reaktion zwischen Thionylrhodanid und Kaliumdisulfit ist nun seinerseits auch wieder eine Bestätigung für das eingangs bereits gebrachte Dissoziationsschema des flüssigen Schwefeldioxyds

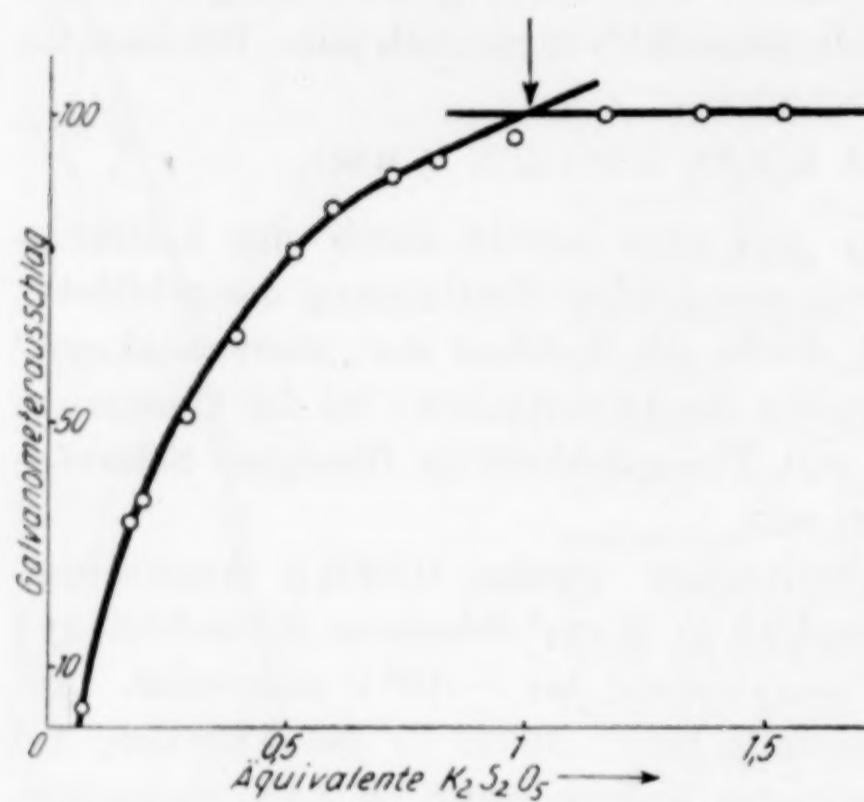
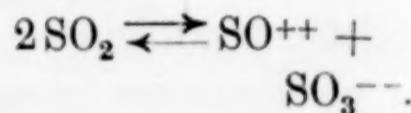


Fig. 2



Die Bestimmung des gebildeten Kaliumrhodanids nach Umsatz von Thionylrhodanid mit Kaliumdisulfit wurde in folgender Weise vorgenommen: 0,9443 g Ammoniumrhodanid in etwa 30 cm³ flüssigem Schwefeldioxyd gelöst, wurden bei -18° C mit der äquivalenten Menge Thionylchlorid umgesetzt und filtriert. Der Ammoniumchloridniederschlag wurde mit Schwefeldioxyd ausgewaschen. Das Filtrat wurde mit der äquivalenten Menge Kaliumdisulfit umgesetzt. Der Gehalt des Kaliumdisulfit an „basenalogem“ Kaliumsulfit war vorher bestimmt worden. Das sonst in reinem Schwefeldioxyd schwerlösliche Kaliumsulfit löst sich hierbei glatt auf! Nach dem Abdunsten des flüssigen Schwefeldioxyds wurde der Rückstand mit Wasser aufgenommen und in einen Meßkolben hineinfiltriert. In einem Teil dieser Lösung wurde das Rhodanid als Cuprorhodanid bestimmt. Es wurden gefunden 0,655 g Rhodanrest (SCN) — berechnet 0,721 g — d. h. 90,8% der theoretisch zu erwartenden, maximalen Menge. Geringe

Menge von „Pseudorhodan“, die beim Filtrieren der wäßrigen Lösung beobachtet wurden, zeigten bereits an, daß sich im Verlaufe der verschiedenen Operationen und Manipulationen ein kleiner Teil des vorhandenen Thionylrhodanids durch Zerfall oder Umwandlung der „neutralisationenanalogen“ Reaktion mit Kaliumpyrosulfit entzogen hatte.

Abgesehen von den aus den bisherigen Darlegungen bereits hervorgehenden Eigenschaften haben die Lösungen des Thionylrhodanids in flüssigem Schwefeldioxyd folgende Charakteristika. Die Größe der Leitfähigkeit ist ein Maß für die Stärke des „Säurenanalogen“ Thionylrhodanid in flüssigem Schwefeldioxyd. Sie läßt sich unmittelbar aus der graphischen Darstellung der konduktometrischen Titration von Ammoniumrhodanid mit Thionylchlorid (vgl. Fig. 1) entnehmen. Bei dieser Titration wird die Abnahme der durch den Verbrauch von Ammoniumrhodanid bewirkten Leitfähigkeit beobachtet. Die relativ hohe Leitfähigkeit, die beim Äquivalenzpunkt noch beobachtet wird, kommt dem Thionylrhodanid zu. Der so ermittelte Leitfähigkeitswert für das Thionylrhodanid ist zusammen mit den Leitfähigkeitswerten der bisher von uns untersuchten säurenanalogen Verbindungen in Tabelle 1 wiedergegeben. Zum Vergleich mit den „säurenanalogen“ Thionylverbindungen des „Sulfitosystems“ sind in die Tabelle auch noch zwei Säuren des wäßrigen Lösungssystems („Aquosystems“) aufgenommen.

Tabelle 1

Übersicht über das Leitvermögen der Lösungen von einigen in flüssigem Schwefeldioxyd leicht löslichen Thionylverbindungen

In Schwefeldioxyd gelöste Thionylverbindungen	Ihre Formel	Spezifisches Leitvermögen bei -19°	Molarität der Lösung bei der Leitfähigkeitsbestimmung	Korrespondierende Verbindungen im „Aquosystem“
1. Thionyl-Rhodanid . . .	$\text{OS}(\text{SCN})_2$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-1}$	$2 \text{H}(\text{SCN})$
2. Thionyl-Azetat . . .	$\text{OS}(\text{OOCCH}_3)_2$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$2 \text{H}(\text{CH}_3\text{COO})$
3. Thioyl-Chlorid . . .	OSCl_2	$6,8 \cdot 10^{-6}$	$5,6 \cdot 10^{-2}$	2HCl
4. Thionyl-Bromid . . .	OSBr_2			2HBr
5. Thionyl-Alkoholat (Schwefligsäure Äthylester) . . .	$\text{OS}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-2}$	$2 \text{HOC}_2\text{H}_5$
6. Thionyl-Anilin . . .	$\text{OS}(\text{NC}_6\text{H}_5)$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$4,3 \cdot 10^{-2}$	$\text{H}_2(\text{NC}_6\text{H}_5)$
Essigsäure } gelöst Borsäure . } in Wasser	$\text{H}(\text{OOCCH}_3)$ H_3BO_3	$3,2 \cdot 10^{-4}$ $2,2 \cdot 10^{-6}$	$b. +$ 18°C	$5 \cdot 10^{-2}$ $3,8 \cdot 10^{-1}$

3. Über das Thionylrhodanid und das „Pseudorhodan“

Die Isolierung des reinen Thionylrhodanids $\text{SO}(\text{SCN})_2$ aus der Auflösung in verflüssigtem Schwefeldioxyd ist mit Schwierigkeiten

verknüpft, da es eine sehr temperaturempfindliche Verbindung ist. Die nach dem oben geschilderten Umsatz erhaltenen und durch Filtration von dem ausgefallenen Ammonchlorid befreiten Lösungen des Thionylrhodanids in Schwefeldioxyd sind bei -18°C haltbar, sie besitzen bei höherer Konzentration eine lichtbräunliche Farbe. Geht man hierbei aus von einer Auflösung von 1 g Ammoniumrhodanid in etwa 10 cm^3 Schwefeldioxyd, und führt man die Umsetzung mit der äquivalenten Menge Thionylchlorid und die Filtration in einem zugeschmolzenen, längeren Einschmelzrohr aus, das in der Mitte mit einem Glaswollefilter versehen und auf -20°C gekühlt ist, so erhält man ein klares Filtrat, das bei weiterem Abkühlen auf -75° bis -80°C im Verlaufe einer halben Stunde etwa 200 mg eines einheitlich kristallisierenden Niederschlages mit einer an Mangan-sulfat erinnernden Farbe abscheidet. Dieses Kristallisat könnte vielleicht das reine Thionylrhodanid $\text{SO}(\text{SCN})_2$ oder ein Solvat von ihm sein. Die Substanz ist jedoch sehr empfindlich und schwierig zu handhaben.

Beim Erwärmen der Schwefeldioxydauflösungen des Thionylrhodanids auf -10°C werden diese zitronengelb, erst recht, wenn sie im Einschmelzrohr aufbewahrt und auf noch höhere Temperaturen gebracht werden. Die Lösungen trüben sich dann, es beginnt sich ein amorpher, flockiger, gelborange gefärbter Niederschlag abzuscheiden, der alle Eigenschaften des in der chemischen Literatur beschriebenen „Pseudorhodans“ zeigt. Auch beim vorsichtigen Abdunsten des Lösungsmittels bei -10°C konnte lediglich dieses amorphe Umwandlungsprodukt erhalten werden. An Hand der heute vorliegenden Erfahrungen auf dem Gebiete der Rhodanverbindungen glauben wir zu der Schlußfolgerung berechtigt zu sein, daß das von uns beobachtete amorphe, orangefarbene Umwandlungsprodukt des Thionylrhodanids mit dem seiner Zeit von Mc MURTRY¹⁾ vermeintlich dargestellten Thionylrhodanid identisch ist, daß es sich aber in beiden Fällen um „Pseudorhodanverbindungen“ handelt.

Mc MURTRY beobachtete 1889 bei der bei Zimmertemperatur (!) vorgenommenen Einwirkung von Thionylchlorid auf Quecksilber-, Blei- oder Silberrhodanid lebhafte Reaktion unter Bildung der Chloride obiger Metalle und eines amorphen, orangegefärbten Reaktionsproduktes von nachstehender Zusammensetzung:

¹⁾ Mc MURTRY, Journ. chem. Soc. 55 (1889), 48.

Gef.	Ber. für $(SCN)_x$	Ber. für $SO(SCN)_x$
S 58,26%	55,21%	58,53%
N 17,46%	24,11%	17,07%
C 15,11%	20,66%	14,63%

Dieses orangefarbene Reaktionsprodukt hielt Mc MURTRY für Thionylrhodanid, für das er folgende Eigenschaften angibt: Der Stoff ist sehr beständig, unlöslich in Wasser und in den meisten organischen Lösungsmitteln.

Ferner hat sich A. DIXON¹⁾ 1901 mit dem von Mc MURTRY dargestellten Stoff beschäftigt. Er fand die Beobachtungen Mc MURTRY's bestätigt, glaubte aber auf Grund dieser und eigener Beobachtungen schließen zu müssen, daß es sich wahrscheinlich nicht um Thionylrhodanid handele, sondern um ein Thionylthiocarbimid von eventuell höherem Polymerisationsgrad.

In der heute vorliegenden Literatur über Rhodanverbindungen ist die Bildung gelber bis ziegelroter, amorpher, weitgehend unlöslicher und reaktionsträger Umsetzungs- bzw. Zerfallsprodukte von Rhodanverbindungen häufig beschrieben worden. Sie wurden u. a. beobachtet: beim thermischen Zerfall von Rhodanwasserstoffsäure²⁾, bei der Oxydation von Rhodansalzen durch die verschiedensten Oxydationsmittel³⁾, insbesondere durch freies Halogen, ferner bei der Elektrolyse⁴⁾ von Rhodansalzen und bei der freiwillig und spontan erfolgenden Umwandlung des freien Rhodans⁵⁾. Soweit diese schwer zu reinigenden und schlecht charakterisierbaren Reaktionsprodukte analytisch untersucht worden sind, fand man eine Zusammensetzung, die sich in mehr oder weniger weiten Grenzen der Formel $(SCN)_x$ nähert. Alle diese Stoffe werden mit dem Sammelnamen „Pseudorhodan“⁶⁾ bezeichnet, wobei es im Einzelfalle offenbleibt, ob ein einheitlicher Stoff oder ein Gemenge verschiedener Stoffe vorliegt. Die Beobachtung SÖDERBÄCK's, der als erster freies Rhodan in Händen gehabt hat, über die spontan und explosionsartig erfolgende Umwandlung des freien Rhodans bei seiner Erwärmung über seinen

¹⁾ A. DIXON, Journ. chem. Soc. **79** (1901), 551.

²⁾ U. RÜCK u. H. STEINMETZ, Z. anorg. Chem. **77** (1912), 51.

³⁾ A. GOLDBERG, Journ. prakt. Chem. (2) **63** (1901), 465; **64** (1901), 166 u. 439; E. SÖDERBÄCK, Lieb. Ann. **419** (1919), 217, daselbst weitere Literatur.

⁴⁾ H. KERSTEIN u. R. HOFFMANN, Ber. **57** (1924), 491. Daselbst weitere Literatur.

⁵⁾ E. SÖDERBÄCK, l. c., S. 238.

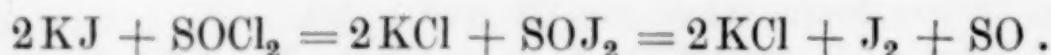
⁶⁾ MEYER-JAKOBSON, **12** (1913), 1307.

Schmelzpunkt, und die Arbeiten GOLDBERG's, der die Gewinnung des Farbstoffes Kanarin aus Pseudorhodan untersuchte, machen es wahrscheinlich, daß das Pseudorhodan im wesentlichen ein Polymerisationsprodukt des freien Rhodans ist. GOLDBERG¹⁾ hält es für wahrscheinlich, daß das „Pseudorhodan“ aus mehreren miteinander verbundenen Thiocyanur-ringen besteht.

Die Bildung des „Pseudorhodans“ erfolgt demzufolge offenbar überall da²⁾), wo bei einer Reaktion die Bildung freien Rhodans möglich ist, wo aber unter den bestehenden Reaktionsbedingungen das freie Rhodan nicht existenzfähig ist. Diese Bedingung trifft aber sowohl auf die von uns beobachtete thermische Umwandlung des Thionylrhodanids als auch auf die von Mc MURTRY bei Zimmertemperatur unternommenen Versuche zur Darstellung des Thionylrhodanids zu. Die in beiden Fällen beobachteten amorphen gelb-orangefarbenen und reaktionsträgen Stoffe sind daher als Pseudorhodan zu betrachten.

Die von uns beobachtete Instabilität und thermische Empfindlichkeit des Thionylrhodanids kann keineswegs überraschen. SÖDERBÄCK³⁾ fand, daß sich das freie Rhodan hinsichtlich seines chemischen Verhaltens weitgehend dem Jod an die Seite setzen läßt. Vergleicht man nun die Beständigkeit der Thionylhalogenide⁴⁾, so findet man, daß sie — parallel dem Verhalten der Halogenwasserstoffe [2HCl, 2HBr, 2HJ, 2H(SCN)] — mit zunehmendem Atomgewicht des Halogens abnimmt.

Thionylfluorid, Thionylchlorid und Thionylbromid werden in der genannten Reihenfolge temperaturempfindlicher. Thionyljodid ist bereits unbeständig; seine Darstellung ist noch nicht gelungen. Bei Versuchen, das Thionyljodid bei tieferen Temperaturen durch Umsetzung von Kaliumjodid mit Thionylchlorid, also ähnlich wie das Thionylrhodanid, in verflüssigtem Schwefeldioxyd darzustellen, konnten wir immer neben der Abscheidung vom Kaliumchlorid nur eine Jodausscheidung beobachten, die etwa folgenderweise erklärt werden könnte:



¹⁾ A. GOLDBERG, Journ. prakt. Chem. (2) **64** (1901), 462.

²⁾ Vgl. z. B. M. W. LICHOSCHERSTOW u. A. PETROW, Chem. Zbl. **1934**, I, 1477.

³⁾ E. SÖDERBÄCK, l. c., S. 243.

⁴⁾ H. STAUDINGER u. W. KRIES, Helv. chim. Acta **8** (1924), 73.

Ob das nach dem gegebenen Reaktionsschema möglicherweise sich bildende Schwefeloxyd¹⁾ (SO) tatsächlich entsteht oder ob es mit dem Lösungsmittel Schwefeldioxyd oder den anderen Systemteilnehmern Sekundärreaktionen eingeht und welche, ist bisher noch nicht weiter untersucht worden.

Nach einem analogen Reaktionsschema könnte das Thionylrhodanid zerfallen, wenn seine Auflösung in verflüssigtem Schwefeldioxyd auf -10°C und im Einschlußrohr noch darüber hinaus erwärmt wird. Das so entstehende freie Rhodan $(\text{SCN})_2$ würde im Zusammenhang mit den eben gegebenen Darlegungen das Auftreten des amorphen, orange gefärbten „Pseudorhodans“ von -10°C an aufwärts verständlich erscheinen lassen.

¹⁾ P. W. SCHENK u. Mitarbeiter, Z. anorg. u. allg. Chem. **211** (1933), 150; **214** (1933), 33; **215** (1934), 113; **222** (1935), 177; **229** (1936), 305.

Greifswald, Chemisches Institut der Universität, 22. Januar 1937.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Januar 1937.

Das einkernige Tripropylendiaminchromi-Ion, das zweikernige Tripropylendiamin-cobalti-Ion, sowie deren zweischalige Sulfato-, Oxalato-, Phosphato- und Arsenato-Komplexe

Von H. BRINTZINGER und F. JAHN

Ein völlig unerwartetes und überraschendes Ergebnis unserer Untersuchungen über die einfachen und komplexen Verbindungen im gelösten Zustand war die Feststellung, daß für das Triäthylendiamin-cobalti-Ion das doppelte Ionengewicht gefunden wird, das Ion also in Wirklichkeit die Zusammensetzung $[\text{Co}_2\text{en}_6]^{6+}$ hat¹⁾. Auch den von diesem Ion gebildeten zweischaligen Komplexverbindungen liegt das zweikernige $[\text{Co}_2\text{en}_6]^{6+}$ zugrunde²⁾. Alle übrigen von uns bisher untersuchten einschaligen Kobalt-ammin-Ionen, wie z. B. das gerade dem Triäthylendiamin-cobalti-Ion sonst in vielem so ähnliche Ion $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, ergeben dagegen Ionengewichte³⁾, wie sie auf Grund der bisher üblichen Formulierung erwartet werden mußten. Das gleiche gilt für das Triäthylendiamin-chromi-Ion⁴⁾, das interessanterweise nicht — wie man erwarten könnte — dem entsprechenden komplexen Kobaltion ähnlich, d. h. zweikernig ist, sondern das Gewicht des einkernigen Ions $[\text{Cr en}_3]^{3+}$ aufweist.

Es erschien uns nun lohnend, zu prüfen, ob auch bei den komplexen Tripropylendiamin-chromi- und -cobalti-Ionen, die den Triäthylendiaminkomplexen von Chrom(3)- und Kobalt(3)-Ion nahe verwandt sind, ähnliche Verhältnisse vorliegen, d. h. ob auch das Tripropylendiamin-cobalti-Ion sowohl als einschaliges Ion wie auch als komplexes Zentralion von zweischaligen Komplexverbindungen auf Grund seines Ionengewichtes zweikernig und das Tripropylendiamin-chromi-Ion einkernig gefunden wird.

¹⁾ H. BRINTZINGER u. H. OSSWALD, Z. anorg. u. allg. Chem. **224** (1935), 280.

²⁾ H. BRINTZINGER u. H. OSSWALD, Z. anorg. u. allg. Chem. **224** (1935), 283; **225** (1935), 33, 365.

³⁾ H. BRINTZINGER u. H. OSSWALD, Z. anorg. u. allg. Chem. **222** (1935), 312; **224** (1935), 280.

⁴⁾ H. BRINTZINGER u. F. JAHN, Z. anorg. u. allg. Chem. **229** (1936), 410.

Wir bestimmten die Ionengewichte der ein- und zweischaligen komplexen Ionen aus den Dialysenkoeffizienten und ermittelten ferner den elektrolytischen Wanderungssinn der betreffenden Ionen.

Die Versuchsbedingungen waren: Membran: Kuprophan (Qualität 23), Volumen der zu dialysierenden Lösungen: 35 cm³, spezifische Membranfläche: 1, Volumen der Außenflüssigkeit: 4500 cm³, Außen- und Innenflüssigkeit gerührt, Temperatur: 18°C, Außen- und Innenflüssigkeit stets 2 n in bezug auf die fremd- bzw. komplexbildenden Elektrolyte: NaNO₃, (NH₄)₂SO₄, K₂C₂O₄, K₂HPO₄, K₂HAsO₄, Innenflüssigkeit etwa 0,1 n in bezug auf [Cr{C₃H₆(NH₂)₂}₃]J₃, [Co{C₃H₆(NH₂)₂}₃]J₃, sowie das Bezugssion S₂O₃²⁻. Bestimmung des Dialysenkoeffizienten eines jeden Komplexions dreimal, und zwar durch $1/2$ -, 1- und $1\frac{1}{2}$ -stündige Dialysen. Die Bestimmung der Konzentrationen c_0 , $c_{1/2}$, c_1 und $c_{1\frac{1}{2}}$ erfolgte mit Hilfe des ZEISS'schen Stufenphotometers bzw. jodometrisch, die des Bezugssions S₂O₃²⁻ jodometrisch. Aus den so erhaltenen Werten wurden die Dialysenkoeffizienten nach $\lambda = \frac{\log c_0 - \log c_t}{t \cdot \log e}$ berechnet. Diese wurden bei

Einsetzung von $c_t = c_{1/2}$, c_1 und $c_{1\frac{1}{2}}$ praktisch konstant erhalten, woraus hervorgeht, daß die untersuchten Ionen in der Lösung einheitlich vorlagen. Aus den für die komplexen Ionen erhaltenen Dialysenkoeffizienten λ_x , den Dialysenkoeffizienten $\lambda_{S_2O_3}$ des Bezugssions S₂O₃²⁻ und dem Gewicht dieses Ions $M_{S_2O_3} = 112$ wurden die Ionengewichte der ein- und zweischaligen komplexen Ionen nach $M_x = \left(\frac{\lambda_{S_2O_3}}{\lambda_x}\right)^2 M_{S_2O_3}$ berechnet. Alle gefundenen Daten: Dialysenkoeffizienten, Ionengewichte und elektrolytischer Wanderungssinn sind in den Tabellen 1 und 2 aufgeführt.

Tabelle 1
Tripropylendiamin-chromi-Ion und dessen zweischalige Komplexe

Komplex. Chrom(3)- Ion 0,1 n	Fremd- elektrolyt 2 n	λ_x	$\lambda_{S_2O_3}$	Ionengewicht		Ionen- art	
				gef.	ber. für		
[Cr pn ₃] ³⁺	NaNO ₃	0,2132 ± 0,0008	0,3306	269	[Cr pn ₃] ³⁺	274	Kation
[Cr pn ₃] ³⁺	(NH ₄) ₂ SO ₄	0,1640 ± 0,0010	0,3949	649	[(Cr pn ₃) ₂ (SO ₄) ₄] ⁵⁻	658	Anion
[Cr pn ₃] ³⁺	K ₂ C ₂ O ₄	0,1642 ± 0,0008	0,3907	634	[(Cr pn ₃) ₂ (C ₂ O ₄) ₄] ⁵⁻	626	Anion
[Cr pn ₃] ³⁺	K ₂ HPO ₄	0,1426 ± 0,0012	0,3424	646	[(Cr pn ₃) ₂ (HPO ₄) ₄] ⁵⁻	658	Anion
[Cr pn ₃] ³⁺	K ₂ HAsO ₄	0,1472 ± 0,0009	0,4014	833	[(Cr pn ₃) ₂ (HAsO ₄) ₄] ⁵⁻	834	Anion

Tabelle 2
Tripropylendiamin-cobalti-Ion und dessen zweischalige Komplexe

Komplex. Kobalt(3)- Ion 0,1 n	Fremd- elektrolyt 2 n	λ_x	$\lambda_{S_2O_3}$	Ionengewicht		Ionen- art	
				gef.	ber. für		
[Co pn ₃] ³⁺	NaNO ₃	0,1593 ± 0,0008	0,3479	535	[Co ₂ pn ₆] ⁶⁺	562	Kation
[Co pn ₃] ³⁺	(NH ₄) ₂ SO ₄	0,1091 ± 0,0009	0,3200	964	[(Co ₂ pn ₆) ₂ (SO ₄) ₄] ²⁻	946	Anion
[Co pn ₃] ³⁺	K ₂ C ₂ O ₄	0,1146 ± 0,0024	0,3316	939	[(Co ₂ pn ₆) ₂ (C ₂ O ₄) ₄] ²⁻	914	Anion
[Co pn ₃] ³⁺	K ₂ HPO ₄	0,0980 ± 0,0027	0,2892	976	[(Co ₂ pn ₆) ₂ (HPO ₄) ₄] ²⁻	946	Anion
[Co pn ₃] ³⁺	K ₂ HAsO ₄	0,0895 ± 0,0013	0,2839	1128	[(Co ₂ pn ₆) ₂ (HAsO ₄) ₄] ²⁻	1122	Anion

Das Resultat unserer Untersuchung lässt sich folgendermaßen zusammen fassen:

Das Tripropylendiamin-chromi-Ion liegt im gelösten Zustand als monomeres Ion $[\text{Cr}\{\text{C}_3\text{H}_6(\text{NH}_2)_2\}_3]^{3+}$ vor. Es bildet zweischalige Sulfato-, Oxalato-, Phosphato- und Arsenatokomplexe, mit vier Liganden in der zweiten Schale. Es verhält sich also ganz wie alle übrigen bisher von uns untersuchten Amminkationen von Chrom(3) und Kobalt(3) mit Ausnahme des Triäthylendiamin-cobalti-Ions, dessen Gewicht im gelösten Zustand gleich dem doppelten Ionengewicht, also entsprechend der Formel $[\text{Co}_2\text{en}_6]^{6+}$ gefunden wird.

Das Tripropylendiamin-cobalti-Ion gibt ebenso wie das Triäthylendiamin-cobalti-Ion das doppelte des der bisher üblichen Formel entsprechenden Ionengewichts, ist also als $[\text{Co}_2\{\text{C}_3\text{H}_6(\text{NH}_2)_2\}_6]^{6+}$ zu formulieren. Auch wenn es bei der Bildung zweischaliger Komplexverbindungen, z. B. der zweischaligen Sulfato-, Oxalato-, Phosphato- und Arsenatokomplexe, sich als Zentralion betätigt, bleibt es dimer.

Aus einem bisher noch unaufgeklärten Grunde besteht also beim Triäthylendiamin-cobalti-Ion und Tripropylendiamin-cobalti-Ion die Notwendigkeit einer stabilen Zusammenlagerung zweier Ionen zu einem doppelt so schweren Teilchen, während auffallenderweise die entsprechenden en- und pn-chromi-Ionen diese Eigenschaft nicht besitzen, sondern monomer gelöst sind.

Zur weiteren Klärung dieser merkwürdigen Erscheinung beabsichtigen wir nun auch die Propylentriaminkomplexe der dreiwertigen Zentralionen zu untersuchen, bei denen im Falle der Kobaltverbindung unter Umständen ein trimeres Ion auftreten könnte, ebenso sollen Röntgenuntersuchungen der kristallisierten Verbindungen ausgeführt werden.

Jena, Anorganische Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Januar 1937.

Über die Trennung von Hafnium und Zirkonium. II.¹⁾

Die Rolle der Phosphorsäure in der Chemie des Zirkoniums

Von WILHELM PRANDTL, GEORG MAYER und LEONHARD BÜTTNER

In der ersten Mitteilung wurde berichtet, daß man durch Fällung schwefelsaurer Zirkonium-Hafnium-Lösungen mit Ferrocyanion verhältnismäßig rasch zu hochprozentigen Hafnium-Präparaten gelangen kann. Das Fortschreiten der Trennung wurde an der zunehmenden Dichte des jeweils in der Lösung vorhandenen Hafnium-Zirkoniumoxydes erkannt. Bei späteren, in sehr großer Zahl ausgeführten Versuchen wurde aber wiederholt beobachtet, daß unter scheinbar ganz gleichen Versuchsbedingungen die Oxyddichte über einen bestimmten Wert nicht weiter anstieg. Diese Erscheinung deutete darauf hin, daß bei diesen Fällungen im Ferrocyanidniederschlag zusammen mit dem Hafnium sich ein zunächst unbekannter Stoff niedrigerer Dichte anreicherte, so daß der steigende Hafniumgehalt in der Oxyddichte nicht mehr zum Ausdruck kam. Wurden derartige Präparate in Oxychlorid übergeführt und durch Kristallisation gereinigt, so trat bei Fortsetzung der Ferrocyanidfällungen wieder die erwartete Dichtezunahme ein. Es zeigte sich, daß diese störende Verunreinigung unserer Zirkonium-Hafnium-Lösungen aus Phosphorsäure bestand, und daß sich in dem Hafniumferrocyanid Hafniumphosphat anreicherte, welche beide schwerer löslich sind als die entsprechenden Zirkoniumverbindungen.

Diese Beobachtung kam unerwartet, da wir der Meinung waren, unsere Zirkonium-Hafnium-Lösungen aus einem phosphorsäurefreien Material bereitet zu haben, aus einem Zirkonsand, der vor seiner weiteren Verarbeitung zur Entfernung von Verunreinigungen wie Phosphaten mit starker Säure extrahiert worden war. Es war uns wohl aufgefallen, daß beim Aufschluß dieses Sandes mit Flußsäure und Schwefelsäure ein verhältnismäßig großer Teil ungelöst blieb. Zirkonsand kann aber seiner Herkunft nach, selbst wenn er einheitlich aussieht, andere schwer angreifbare Mineralien enthalten. Das gut charakterisierte

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 208 (1932), 420.

Mineral Zirkon $ZrSiO_4$ sollte allerdings frei von Phosphat sein, und die bisher veröffentlichten Analysen dieses Minerals enthalten auch keine Angaben über einen Gehalt an Phosphorsäure.

Es schien uns der Mühe wert, festzustellen, ob Zirkone verschiedener Herkunft tatsächlich Phosphorsäure enthalten, und ob etwa eine Beziehung zwischen ihrem Phosphorsäure- und ihrem Hafniumgehalt besteht, was in Anbetracht der geringen Löslichkeit des Hafniumphosphates möglich erschien. Nachdem eine vorläufige Prüfung verschiedener Zirkone durch Herrn HANS FRANK in allen Fällen die Anwesenheit merklicher Mengen von Phosphorsäure ergeben hatte, haben wir von 14 möglichst reinen Zirkonmineralien, darunter 10 Zirkonen von verschiedenen Fundorten, nicht nur den Gehalt an Phosphorsäure, sondern auch die Dichte des aus ihnen isolierten Zirkonium-Hafniumoxydes ermittelt und daraus den Hafniumgehalt berechnet. Es zeigte sich, daß alle untersuchten Zirkonmineralien Phosphorsäure enthielten, mit einigen Ausnahmen um so mehr, je höher die Oxyddichte bzw. ihr Hafniumgehalt ist. Es wurden folgende Mineralien untersucht:

1. Zirkon von Nord-Carolina. 2 bis 4 mm lange, gut ausgebildete graue bis hellbraune, lose Kristalle. Dichte 4,55.
2. Zirkon von Madagaskar. Bruchstücke von großen grauen Kristallen, einheitlich, ohne Gangart. Dichte 4,61.
3. Zirkon von Ceylon. Rundliche Geschiebe von 1 bis 2 cm Durchmesser, Kristallflächen nicht mehr erkenntlich. Beim Zerkleinern wurden klare dunkelbraune, honiggelbe bis hellgrüne Stücke erhalten. Dichte 4,28.
4. Zirkon von Pocos de Caldas, Minas Geräes, Brasilien. Konglomerate von großen dunkelbraunen Kristallen, an denen sich teilweise schon Spuren von Verwitterung zeigten. Die Stücke wurden zunächst grob zerkleinert und daraus schöne einheitliche Kristalle ausgesucht. Dichte 4,65.
5. Zirkon vom Langesundfjord, Norwegen. Dunkelbraune Bruchstücke mit Kristallflächen. Dichte 4,61.
6. Zirkon von Walawe Ganga, Ceylon. Hellrote bis dunkle rote kleine Kristalle mit abgerundeten Kanten, klar durchsichtig. Dichte 4,63.
7. Zirkon von Mesatanana, Madagaskar. Honiggelbe, klare durchsichtige Kristalle mit abgerundeten Kanten. Dichte 4,65.

8. Zirkon vom Ilmengebirge, Ural. Honiggelbe, durchsichtige Kristalle ohne Gangart. Dichte 4,64.

9. Zirkonsand von Nigeria. Er bestand zum größten Teil aus kleinen gelben Kriställchen mit abgerundeten Kanten. Für die Analyse und die präparative Verarbeitung auf Zirkonium-Hafniumoxyd wurden nur diese verwendet, alle helleren und dunkleren Teilchen wurden durch Aussuchen entfernt. Dichte 4,55.

10. Zirkonsand von Australien. Auch dieser bestand aus einem Gemenge meist hellgelber, daneben farbloser, dunkler bis schwarzer Kriställchen, deren Kanten teilweise abgerundet waren. Es wurden nur die hellgelben Teilchen verwendet. Dichte 3,70.

11. Baddeleyit, Zirkonerde, ZrO_2 , von Sierra de Caldas, Brasilien. Dunkelgraue, fast schwarze, einheitliche, halbkugelige Stücke (Glaskopf), die beim Zerkleinern radialstengelige Struktur zeigten; frei von Gangart. Dichte 5,41.

12. Malakon von Ahi-Kambana, Madagaskar. Teilweise verwittertes Mineral, das sich leicht zerkleinern ließ. Es wurde ganz kurze Zeit mit verdünnter Salzsäure gewaschen. Für die Analyse wurden einheitliche, nicht verwitterte Stücke verwendet. Dichte 3,70.

13. Cyrtolith von Hybla, Ontario, Kanada. Rötlichbraune Kristalle in Calcit; sie wurden aus dem Muttergestein ausgebrochen und mit verdünnter Salzsäure gewaschen. Ihre Menge reichte nur für die Phosphorsäurebestimmung aus. Dichte 3,83.

14. Alvit von Südnorwegen: a) rotbraune erdige Stücke von mattem Bruch, Dichte 4,24; b) braune Stücke von glänzendem Bruch, Dichte 4,35.

Einzelheiten über die Ausführung der Analysen enthält die Dissertation von L. BÜTTNER¹⁾. Der Phosphorsäuregehalt wurde in bekannter Weise ermittelt; zur Bestimmung der Oxyddichte wurden etwa 10 g des Minerals präparativ auf reinstes Zirkonium-Hafniumoxyd verarbeitet (Reinigung durch Kristallisation des Oxychlorides) und dessen Dichte pyknometrisch in Toluol bestimmt, nachdem es auf helle Rotglut erhitzt worden war.

Phosphorsäure- und Hafniumgehalt von Zirkonmineralien

Mineral-Nr	1	2	3	4	5	6	7
P_2O_5 %	0,023	0,016	0,032	0,024	0,037	0,039	0,04
$D. (Zr, Hf)O_2$	5,74	5,73	5,74	5,74	5,80	5,785	5,78
HfO_2 %	1,0	0,7	1,0	1,0	2,2	2,0	2,0

¹⁾ L. BÜTTNER, Über den Phosphorsäure- und Hafniumgehalt von Zirkonmineralien. Inaugural-Dissertation, München 1935.

(Fortsetzung)

Mineral-Nr.	8	9	10	11	12	13	14a	14b
P_2O_5 %	0,017	1,07	1,075	0,125	0,64	0,408	0,18	0,51
D. (Zr, Hf)O ₂	5,745	5,80	5,89	5,79	5,785	—	5,92	5,94
HfO ₂ %	1,0	2,3	4,5	2,1	2,0	—	5,5	6,0

Es enthalten also alle von uns geprüften Zirkonmineralien Phosphorsäure, die meisten allerdings in so kleinen Mengen, daß sie der Beobachtung entgehen konnten. Sie machten sich aber zuweilen doch bemerkbar, freilich in einer Weise, die zu falschen Deutungen und Irrtümern Veranlassung gab, welche wir nunmehr aufklären können.

Zirkonium- und Hafniumphosphat sind zwar an sich schwer löslich, sie lösen sich aber in erheblichen Mengen auf, wenn die Bedingungen für Komplexbildung gegeben sind, z. B. in überschüssigen löslichen Zirkonsalzen, in viel Schwefelsäure oder Ammoniumsulfat, in Flußsäure, in überschüssiger Oxalsäure usw. Verdünnt man derartige Lösungen und läßt sie längere Zeit stehen, so trüben sie sich allmählich und lassen schleimige, schwer filtrierbare Niederschläge fallen. Man schreibt diese Erscheinungen gewöhnlich einer fortschreitenden Hydrolyse oder „Alterung“ der Lösungen zu. Nach unseren Erfahrungen sind phosphorsäurefreie saure Zirkonsalzlösungen durchaus haltbar und bleiben auch bei langem Stehen klar. Wenn es sich um den Nachweis kleiner Mengen Phosphorsäure in viel überschüssigem Zirkonsalz handelt, versagen die sonst üblichen Methoden zur Prüfung auf Phosphorsäure. Man findet sie nur, wenn man zuerst die Hauptmenge des Zirkonsalzes entfernt, etwa durch Kristallisation als Oxychlorid oder durch eine Schmelze mit Soda.

Nebenbei sei bemerkt, daß sich auch kleine Mengen Schwefelsäure in überschüssiger Zirkonylchloridlösung mit Bariumchlorid nicht leicht nachweisen lassen.

Zwei Proben von je 100 cm³ salzsaurer ZrOCl₂-Lösung, je 4 g ZrO₂ enthaltend, wurden mit je 50 cm³ 1/10 n-Schwefelsäure vermischt. Auf Zusatz von Bariumchloridlösung blieben beide Mischungen zunächst klar; nach längerem Stehen trat eine leichte Trübung auf. Erst nach etwa 40 Stunden hatte sich ein grobkörniger Niederschlag von zirkonhaltigem Bariumsulfat gebildet, der 0,5230 bzw. 0,5016 g wog gegenüber einer berechneten Menge von 0,5850 g BaSO₄.

Phosphathaltiges Zirkoniumdioxyd erkennt man leicht daran, daß es sich beim Glühen in einer reduzierenden Atmosphäre, z. B. in einem bedeckten Platingefäß, vorübergehend dunkel bis schwarz färbt unter Bildung von Phosphid; in oxydierender Atmosphäre wird es wieder farblos.

Die Verwendung von phosphathaltigen Zirkonpräparaten hat wiederholt zu der irrtümlichen Annahme geführt, daß es einen flüchtigen Zirkonwasserstoff gäbe. So erhielt CLEMENS WINKLER¹⁾ bei der Reduktion von Zirkoniumdioxyd mit Magnesium ein Produkt, das mit Salzsäure ein größtenteils aus Wasserstoff bestehendes, unangenehm riechendes Gas lieferte, welches in Silbernitratlösung einen dunklen Niederschlag erzeugte. WINKLER schrieb dieses Verhalten dem Vorhandensein eines flüchtigen Zirkonwasserstoffes zu, obwohl er in dem Gas Zirkonium nicht nachweisen konnte. Bei ihren Versuchen zur Darstellung von Zirkoniummonoxyd aus käuflichem Zirkoniumdioxyd und Magnesium machten ROBERT SCHWARZ und HUGO DEISLER²⁾ die gleiche Beobachtung und glaubten zunächst ebenfalls an das Vorhandensein eines flüchtigen Zirkonhydrids. R. SCHWARZ und ERICH KONRAD³⁾ suchten diesen zu isolieren; sie verwendeten als Ausgangsmaterial ein anderes, aus reinem, wasserlöslichen Zirkoniumnitrat hergestelltes Zirkoniumdioxyd. Daß auch dieses Phosphat enthielt, beweist das Ergebnis ihrer Versuche. Als sie das Reduktionsprodukt aus Zirkoniumdioxyd und Magnesium im MARSH'schen Apparat mit Salzsäure zersetzen, erhielten sie ein Gas, dessen Geruch an Phosphorwasserstoff erinnerte, und das bei der thermischen Zersetzung einen weißen bis gelben Beschlag lieferte, in dem sie kein Zirkonium nachweisen konnten. Daß Phosphor vorhanden sein könnte, haben sie wohl für ausgeschlossen gehalten, nachdem das von ihnen verwendete Magnesium mit Säure reinen Wasserstoff lieferte.

Wir haben phosphathaltiges Zirkoniumdioxyd in einem Porzellschiffchen in einem Strome reinen Wasserstoffs, der mit Permanganat- und Silbernitratlösung gewaschen und mit Schwefelsäure getrocknet worden war, geäugt. Es färbte sich dabei nicht dunkel, aber das aus dem Apparat entweichende Gas roch nach Phosphorwasserstoff und erzeugte in Silbernitratlösung einen schwarzen Niederschlag, der in Salpetersäure gelöst, mit Ammoniummolybdat die Reaktion auf Phosphorsäure gab. In dem schwer schmelzbaren Glasrohr, in dem sich das Schiffchen befand, bildete sich ein gelber Beschlag, der zweifellos aus Phosphor bestand. Eine Dunkelfärbung des phosphathaltigen Zirkoniumdioxydes wurde dabei nicht beobachtet, wohl weil das zunächst entstandene Phosphid sofort durch Wasserdampf zersetzt

¹⁾ CLEMENS WINKLER, Ber. 23 (1890), 2664.

²⁾ ROBERT SCHWARZ u. HUGO DEISLER, Ber. 52 (1919), 1900.

³⁾ R. SCHWARZ u. ERICH KONRAD, Ber. 54 (1921), 2127.

wurde. Wirklich reines Zirkoniumdioxyd wird beim Glühen im Wasserstoffstrom nicht verändert und zeigt die beschriebenen Erscheinungen nicht. Einen im Zirkondioxyd vorhandenen Phosphorgehalt kann man beim Glühen im feuchten Wasserstoffstrom nicht nur erkennen, sondern auch beseitigen.

Schließlich können wir noch einen Irrtum berichtigten, der durch das Übersehen der in einem Zirkonmineral vorhandenen Phosphorsäure hervorgerufen wurde, den Befund von LINDSTRÖM¹⁾ und von SAFDER BEDR-CHAN²⁾, daß im Alvit Erdsäuren, d. h. Niob- und Tantalsäure vorhanden seien.

Untersuchung des Alvits

Das Zirkonmineral Alvit von Alve bei Arendal in Norwegen ist zu einer gewissen Bedeutung gelangt, seit V. M. GOLDSCHMIDT und L. THOMASSEN 1923 fanden, daß es zu den hafniumreichsten gehört; außerdem zeichnet es sich durch einen kleinen, aber bemerkenswerten Gehalt an seltenen Erden aus, in dem nach V. M. GOLDSCHMIDT neben Yttrium die Ytterbinerden vorwiegen. Diese Angaben veranlaßten uns, mehrere Kilogramme des Minerals präparativ zu verarbeiten, damit aber auch eine analytische Untersuchung zu verbinden.

Daß aus dem Handel bezogene Mineral stammte aus Südnorwegen und bestand aus etwa walnußgroßen Stücken, die nicht alle gleichartig aussahen. Die meisten waren dunkelbraun gefärbt und zeigten einen glänzenden, glasigen Bruch; zum kleineren Teil waren auch erdige, rote Stücke von mattglänzendem Bruch vorhanden. An einzelnen Stücken war ein gelber Anflug von Uranogummit zu beobachten. Für die Analyse wurden von beiden Arten besonders charakteristische Stücke ausgesucht, die frei von gelb gefärbten Stellen waren. Eine vorläufige röntgenspektroskopische Prüfung ergab das Vorhandensein folgender Elemente: Titan, Eisen, Arsen, Yttrium, Zirkonium, Antimon, seltene Erden, Hafnium, Blei, Thorium und Uran. Außerdem wurden auf chemischem Wege nachgewiesen: Kieselsäure, Phosphorsäure, Aluminium, Beryllium, Mangan, Calcium und Magnesium. Da der Alvit radioaktive Elemente enthält, haben wir auch auf einen etwaigen Heliumgehalt geprüft. Zu diesem Zweck wurde das feingepulverte Mineral bei Gegenwart von Phosphorpentoxyd in einem hochevakuierten Quarzglasrohr, das mit einer Geißlerröhre in Verbindung war, auf etwa 700° erhitzt. Die spektroskopische Unter-

¹⁾ G. LINDSTRÖM, Z. Kristallogr. 15 (1889), 87.

²⁾ SAFDER BEDR-CHAN, Z. anorg. u. allg. Chem. 144 (1925), 304.

suchung des entwickelten Gases ergab nur das Vorhandensein von Stickstoff.

Die quantitative Analyse von ausgesuchten Stücken der beiden Sorten wurde von G. MAYER und L. BÜTTNER unabhängig voneinander in bekannter Weise ausgeführt. Überdies wurden von G. MAYER 1580 g des gangartfreien Minerals präparativ und zugleich quantitativ verarbeitet, wobei es mit Flußsäure und Schwefelsäure aufgeschlossen wurde. Alle im Verlaufe der Trennungen erhaltenen Produkte wurden möglichst quantitativ gesammelt und gewogen, so daß wir die durchschnittliche prozentische Zusammensetzung von etwa 1,5 kg Alvit auch in bezug auf solche Bestandteile kennenlernten, welche sich wegen ihrer geringen Menge bei der gewöhnlichen quantitativen Analyse der Bestimmung entziehen. Unsere Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle mit den früheren Befunden von LINDSTRÖM und von BEDR-CHAN zusammengestellt.

Prozentische Zusammensetzung des Alvits

Prozente	Rotbraune erdige Stücke		Dunkelbraune glänzende Stücke		Präparative Verarbeitung MAYER	LIND- STRÖM (1887)	BEDR- CHAN (1924)
	MAYER	BÜTTNER	MAYER	BÜTTNER			
SiO ₂	28,81	28,93	27,16	27,23	nicht bestimmt	26,10	25,65
(Zr, Hf)O ₂ . .	53,42	53,29	54,39	54,43	43,67	32,48	46,58
Fe ₂ O ₃	6,04	5,97	5,26	5,25	5,65	5,51	7,57
Al ₂ O ₃	1,98	1,94	1,83	1,80	1,86	14,73	4,55
BeO					0,11		
Selt. Erden . . .	0,04(?)	0,65	1,24	1,16	2,47	4,30	2,76
ThO ₂					2,53		
MnO	0,19	0,14	0,21	0,22	0,27	0,27	—
CaO	0,16	0,13	0,29	0,08	0,15	2,44	2,08
MgO	0,11	0,07	0,09	0,06	0,06	1,05	1,11
P ₂ O ₅	0,22	0,18	0,46	0,51	nicht bestimmt	—	—
Glühverlust	7,18	7,19	7,40	7,38	8,84	6,30
U ₃ O ₈	nicht bestimmbar	nicht bestimmbar	nicht bestimmbar	nicht bestimmbar	2,68	—	—
PbO	”	”	”	”	0,46	0,45	—
As ₂ O ₅	”	”	”	”	0,06	—	—
Sb ₂ O ₅	”	”	”	”	0,02	—	—
(Nb, Ta) ₂ O ₅ . .	nicht vorhanden	nicht vorhanden	nicht vorhanden	nicht vorhanden	nicht vorhanden	2,78	0,63

Das aus der großen Menge des Minerals erhaltene hafniumhaltige Zirkonoxyd (690 g) zeigte die durchschnittliche Dichte 5,8, was einem Hafniumgehalt von etwa 2,2% entspricht.

Das Gemisch der seltenen Erden (39,1 g) zeigte ein mittleres Atomgewicht von 112,4 (aus dem Verhältnis Oxyd : Sulfat bestimmt). Es enthielt, wie ein Röntgenspekrogramm zeigte, in mit der Reihenfolge abnehmender Häufigkeit Yttrium, Ytterbium, Erbium, Dys-

prosium, Holmium, Thulium, Cassiopeium, Gadolinium, Cer, Neodym und Samarium.

Niob- und Tantalsäure konnten auch in den $1\frac{1}{2}$ kg Alvit nicht gefunden werden. Wohl täuschten wiederholt auftretende Phosphatniederschläge deren Vorhandensein vor, bei genauerer Untersuchung erwiesen sie sich aber als frei davon.

Auch aus unseren Analysen geht hervor, daß das als Alvit bezeichnete Mineral nicht einheitlich ist; es scheint mit Thorogummit und Uranogummit verwachsen zu sein. Dementsprechend schwankt seine Zusammensetzung wohl von Stück zu Stück.

München, Anorganische Abteilung des Chemischen Laboratoriums der bayerischen Akademie der Wissenschaften, im Januar 1937.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Januar 1937.

